UEBER

DARSTELLUNG UND VERHALTEN DES ALUMINIUMKARBIDS

BOLESŁAW GNIADEK.

Ueber

Darstellung und Verhalten des Aluminiumkarbids.

Von der
Kgl. Technischen Hochschule zu München
zur Erlangung der Würde eines
DOKTORS DER TECHNISCHEN WISSENSCHAFTEN
(Doktor-Ingenieurs)
genehmigte Dissertation.

ACAD.
LUGD.BAT.
BIBL.

Vorgelegt von

Diplom-Ingenieur **Bolesław Gniadek**
aus **Wieliczka** (Galizien).

Referent:
Prof. Dr. Johann Hofer.

Korreferent:
Prof. Dr. Gustav Schultz.

Tag der Annahme der Dissertation: 8 März 1913.

Krakau.
Kunstdruckerei v. E. u. Dr. K. Koziański.
1913.

Meinen lieben Eltern

gewidmet.

Vorliegende Arbeit, auf Veranlassung Herrn Prof. Dr. J. Hofers hin begonnen, wurde im elektrochemischen Laboratorium der kgl. technischen Hochschule zu München ausgeführt.

Es sei mir an dieser Stelle gestattet meinen hochverehrten Lehrern — dem Laboratoriums-Vorstand, Herrn Prof. Dr. Wilhelm Muthmann für sein mir stets entgegengebrachtes Wohlwollen und Herrn Prof. Dr. Johann Hofer für seine freundliche Unterstützung mit Rat und Tat den gebührenden Dank zu sagen.

Im elektrochemischen Laboratorium der Kgl. Technischen Hochschule zu München wurden seit längerer Zeit Untersuchungen über das Verhalten von Metalloxyden, besonders jener der seltenen Erden, beim Schmelzen mit Kohle im elektrischen Ofen ausgeführt. Dabei sind im Laufe der Zeit außerordentlich zweckmässige Einrichtungen wie auch Apparate geschaffen worden, die für derartige Untersuchungen ganz besonders geeignet sind. Ihr Vorhandensein ermöglichte auch die Ausführung der vorliegenden Arbeit, bei der große Schwierigkeiten zu überwinden waren.

Das anfängliche Ziel meiner Arbeit war eigentlich das Studium über das Verhalten des Aluminiumkarbides zu den Metallsulfiden beim Schmelzen im elektrischen Ofen. Dazu waren aber größere Mengen des genannten Karbides in ganz reinem Zustande notwendig. Da dieser Körper in der verlangten Form käuflich nicht zu erlangen war, mußte ich trachten, ihn mir selbst darzustellen.

Henri Moissan beschäftigte sich bei seinen interessanten chemischen Versuchen mit dem von ihm konstruierten elektrischen Ofen auch mit der Gewinnung des Aluminiumkarbides aus seinen Elementen. Schon im Jahre 1894 und 1896 erschienen im Chem. Zentr. Bl. S. 259 die ersten Angaben über das von ihm hergestellte Karbid. Zur Darstellung desselben bediente er sich eines elektrischen Röhrenofens, in welchen er mit met. Aluminium gefüllte Schiffchen aus Kohle einführte. Unter Durchleiten eines Wasserstoffstromes wurde das Rohr nun durch 300 Amp. und 65 V. erhitzt. Das Pro-

dukt wurde nach dem Erkalten nöglichst rasch in kleinen, 2 gr nicht übersteigenden Portionen unter Eiswasserkühlung mit konz. Salzsäure von met. Aluminium befreit.

Camille Matignon gibt im Chem. Zentr. Bl. 1907 S. 2025 an, daß man diesen Körper auch ohne Zuhilfenahme des elektrischen Ofens schon durch 20 Minuten langes Glühen im Perrot'schen Ofen aus Russ und met. Aluminium darstellen kann. Das so gewonnene Karbid sollte alle Eigenschaften des von Moissan beschriebenen besitzen, was mir jedoch auf Grund meiner Beobachtungen zweifelhaft erscheint. Es dürfte sich vielmehr um die amorphe Modifikation des Karbides handeln; denn wie ich weiterhin angeben werde, ist zur Erhaltung des kristallin. Karbides eine viel höhere Temperatur notwendig als sie in jenem Ofen erhalten werden kann.

Die ersten Forschungen, das Aluminiumkarbid auch aus reiner Tonerde und Kohle zu gewinnen, sind erst im Jahre 1908 zu verzeichnen. Es handelte sich in diesem Falle nur um einige Versuche, welche in dieser Weise angestellt worden waren und zwar berichteten P. Askenasy und Jarkowsky im Z. f. Elektr. Chem. 1908, S. 811, aus Tonerde und Kohle im elektrischen Ofen unter Anwendung einer Stromstärke von 600 Amp. bei 30 V. Spannung das Karbid erhalten zu haben.

Ueber den günstigen Einfluß von Aluminiumnitrid auf die Bildung des Karbides berichten im Chem. Zentr. Bl. 1908 S. 796 Cam. Matignon, dann S. 1012 F. Weston und E. Russel.

Es dürfte wohl genügen, wenn ich nach dieser allgemeinen Beschreibung der bis jetzt über das Aluminiumkarbid ausgeführten Forschungen auf die oben angeführten Literaturquellen hinweise und nun die leitenden Grundgedanken meiner Arbeit der eigentlichen Beschreibung vorausschicke.

In der Absicht eine größere Menge des Aluminiumkarbids zu gewinnen, suchte ich es zuerst aus Aluminiumoxyd darzustellen. Gleich nach dem ersten Versuche wurde ich jedoch der damit verbundenen Schwierigkeiten gewahr und beschloß, die dabei stattfindenden Prozesse näher zu untersuchen. Jedoch habe ich es nicht unterlaßen, auch nach anderen Wegen zur Erlangung des Aluminiumkarbides zu suchen und auch Versuche mit met. Aluminium angestellt.

Gleich nach den ersten mit dem Metalle ausgeführten Versuchen zeigte es sich, dass man zwar das Karbid auf diese Weise ziemlich leicht darstellen kann, daß aber das so erhaltene Produkt durch fremde Körper derart verunreinigt ist, dass es kaum in brauchbaren Zustand übergeführt werden kann. Diese Beimengungen bestehen hauptsächlich aus Aluminiumnitrid, ferner aus größeren Mengen Kohlenstoff, in der graphitischen Form, sowie aus Aluminiumoxyd, met. Aluminium und den noch nicht ermittelten Verbindungen, welche bei der Zersetzung mit Säuren schwere Kohlenwasserstoffe und Amine liefern. Alle diese Verunreinigungen, ausgenommen das Aluminium, sind in chemischer Hinsicht viel widerstandsfähiger als das Karbid selbst. Daher lässt sich das Karbid sowohl auf chemischem wie auch auf physikalischem Wege nur mit grossen Materialverlusten reinigen; andererseits aber fördern manche von diesen Beimengungen seine Entstehung in hohem Masse.

Nach reichlicher Erwägung aller dieser Tatsachen habe ich mich entschloßen, das Studium über das Verhalten des Aluminiumkarbides zu den Metallsulfiden fallen zu laßen, und mich weiterhin nur mit Untersuchungen über das Karbid selbst, hauptsächlich aber über seine Bildung, zu beschäftigen.

Der jetzt bei meinen Untersuchungen eingeschlagene Weg erstreckte sich auf die Suche nach einer Methode, welche gestatten sollte, in möglichst ökonomischer Weise allein

durch eine Schmelzung möglichst große Mengen des genannten Körpers zu bekommen und zwar in ganz reiner oder doch wenigstens leicht zu reinigender Form.

Zu diesem Zwecke war es notwendig einen entsprechenden Schmelzofen zu konstruieren und die Möglichkeit zu erstreben, alle die Umstände, welche von Einfluß auf die Ausbeute und zugleich auch die Reinheit des Produktes sind, beherrschen zu können.

Gleich bei den ersten Versuchen zur Gewinnung des Karbides stieß ich auf einen äußerst interessanten Körper, der in Form blauer, sehr harter Kriställchen sich durch seine äußerst große Widerstandsfähigkeit auszeichnete. Nach genaueren Untersuchungen erwies er sich als eine bis jetzt noch nicht bekannte kristallinische Modifikation des Aluminiumnitrids. Zwecks besserer Uebersicht habe ich die über dasselbe gemachten Beobachtungen in einem besonderen Abschnitte am Schluße zusammengestellt.

ERSTER ABSCHNITT.

Versuche mit Aluminiumoxyd und Kohle.

Versuch I.

Der erste Versuch diente mir hauptsächlich zur Orientierung. Er sollte zuerst einen Einblick in den bei der Bildung des Aluminiumkarbides stattfindenden Reaktionsvorgang verschaffen und dann auch für den fernerhin einzuschlagenden Weg Aufschlüsse geben. Zu diesem Zwecke habe ich einen einfachen elektrischen Ofen verwendet. Er bestand aus einem Graphittiegel, welcher auf einer Graphitplatte aufgekittet und mit Schamotte umgeben war. Der Tiegel bildete zugleich die Kathode, während ein dicker Kohlenstab, der in den Tiegel hineinragte, als Anode diente.

Die Beschickung wurde derart gewählt, daß nicht die der Gleichung

$$2\ Al_2O_3 + 9\ C = 6\ CO + Al_4C_3$$

entsprechende Menge Kohlenstoff, sondern ein kleiner Ueberschuss zur Verwendung kam. Ich benützte daher bei diesem Versuche 5,6 gr Kohlenstoff statt der für 10 gr Aluminiumoxyd benötigten 5,284 gr.

Da ich nirgends chemisch reines Aluminiumoxyd für den vorliegenden Zweck erlangen konnte, zog ich es vor, Aluminiumhydroxyd zu kaufen und dasselbe im Windofen zum Aluminiumoxyd zu verglühen. Auf diese Weise bin ich zu einem ganz zweckentsprechenden Materiale von erwünsch-

ter Reinheit und Feinheit gekommen. Die benötigte Kohle habe ich in Form des gewöhnlichen reinen Zuckerkohlenpulvers von Kahlbaum zur Anwendung gebracht.

Bei 125 Amp. und 30 Volt. wurde der Tiegel vorgewärmt, nachher ein Gemisch von Aluminiumoxyd und Kohle binnen einer halben Stunde in Portionen eingetragen und das Ganze noch ca. 10 Minuten erhitzt. Hierauf unterbrach ich den elektrischen Strom und hob den Tiegel schnell aus dem Schamottepulver.

Nach dem Erkalten war die Masse so hart, daß sie herausgemeisselt werden mußte. Sie bestand in ihrem oberen Teile aus schwarzen, mit Graphit durchsetzten, zusammengebackenen Klumpen, welche mit einem starken Anflug von Aluminiumoxyd überzogen waren, selbst wenn sie sich unter der Oberfläche des Tiegelinhaltes befanden. Am Boden des Tiegels dagegen war alles gut und gleichmäßig geschmolzen und haftete ausserordentlich fest an den Wänden.

An der Anode fand ich eine ringförmige, sehr harte Kruste, welche Glas ritzte. Sie war an ihrer Oberfläche mit einem weißen, stellenweise bläulichen Häutchen überzogen und zeigte nach dem Zerbrechen eine goldgelbe, glänzende Bruchfläche.

Das dem Tiegel entnommene schwarze Produkt überließ ich in einer offenen Schale der Einwirkung der Luft. Den übrigen Teil benützte ich, um sein Verhalten zu Wasser, Salzsäure und Natronlauge in der Kälte und in der Wärme zu prüfen. Es trat stets mit diesen Reagenzien eine ganz geringe Gasentwickelung auf; bei der Behandlung mit Natriumhydroxyd bemerkte ich auch einen ziemlich starken Geruch nach Aminen.

Nach ca. 2 Wochen war das schwarze Material ungleichmässig zu einem gelben, kristallinischen Pulver zerfallen. Dieses Pulver war jetzt gegen die vorerwähnten Reagenzien sehr empfindlich geworden, entwickelte sowohl mit Salz-

säure wie auch mit Natronlauge reichlich ein intensiv riechendes Gas.

Die Gasentwickelung verlief anfangs mit beiden Reagenzien sehr stürmisch, nach kurzer Zeit wurde die Gasentwicklung schwächer. Behandelte man die Substanz nur mit Wasser unter Erwärmen, so war die Gasentwickelung bedeutend langsamer, auch der Geruch, ähnlich wie bei der Behandlung mit Salzsäure, viel schwächer. Die anfangs stürmische Reaktion wurde durch met. Aluminium, welches beim Erkalten des Reaktionsproduktes durch Zersetzung von Aluminiumkarbid entstanden war, verursacht; unter dem Mikroskop bemerkte ich in der Tat auch Teilchen von metallischem Aluminium in Form kleiner scheinbarer Kriställchen.

Das Produkt, welches sich, wie oben erwähnt, als Ring um den Kohlenstab herum festgesetzt hatte und welches ich ebenfalls in einer offenen Schale aufbewahrte, war nach dieser Zeit unverändert geblieben. Erst nach ungefähr einem Monat zerfiel es vollständig zu einem prachtvoll glänzenden goldgelben Pulver. Dieses bestand aus zersplitterten Kriställchen; auf den Spittern konnte man unter dem Mikroskop noch deutlich Kristallflächen erkennen. Sie waren von goldgelber, irisierender Farbe. Als Verunreinigung fand ich ziemlich viel met. Aluminium, sowie Aluminiumoxyd — daneben sehr wahrscheinlich auch Aluminiumhydroxyd. Außerdem sah man wenige ganz feine glänzende blaue Kriställchen, welche sich bei späteren Versuchen als Aluminiumnitrid erwiesen.

Eine kleine Probe des Pulvers befeuchtete ich auf einem Uhrglase unter dem Mikroskop mit einem Tropfen Salzsäure. Es trat starke Gasentwickelung auf. Nach kurzer Zeit waren die Aluminiumteilchen verschwunden und die Gasentwickelung nahm an Intensität ab.

Da also das bei diesem Versuche erhaltene Aluminium-

karbid stark mit anderen Körpern durchsetzt war und da sich große Schwierigkeiten bei der Beobachtung des Schmelzprozesses ergaben, ging ich dazu über, die Versuchsanordnung in systematischer Weise zu ändern.

Zuerst wendete ich die Widerstandserhitzung an, in der Annahme, dass in diesem Falle die Verhältnisse, unter welchen die Bildung des Karbids vor sich geht, besser beobachtet werden können. Auf diesen Grundgedanken baut sich der grösste Teil meiner Versuche auf. Es gelang mir dabei, eine Anzahl von wichtigen Erscheinungen wahrzunehmen, die einen Einblick gewährten in die Bildung und das Verhalten des Aluminiumkarbides.

Versuch II.

Zu diesen Versuchen habe ich den Ofen folgendermassen eingerichtet: Der Tiegel wurde wie früher auf eine Graphitplatte und in Schamottepulver eingebaut. In den Boden des Tiegels wie auch in die Kohlenelektrode wurde je ein Loch eingebohrt, welche beide zur Fixierung eines 10 cm langen und 3 mm dicken Glühstäbchens dienten. Ich beschickte das Gefäss mit soviel Material, daß es das Glühstäbchen vollkommen verdeckte. Die Erhitzung wurde eine Stunde lang mit einem Strom von 14 Volt Spannung und 225 Amp. Stärke vorgenommen. Darnach schüttete ich den Tiegelinhalt schnell auf eine Steinplatte. Ich bemerkte, daß die Masse noch eine Zeitlang nach dem Ausschütten stark glühte. Nach dem Erkalten fand ich auch, daß der grösste Teil des Reaktionsproduktes zu Aluminiumoxyd verbrannt war. Aus dem unveränderten Rest konnte ich mir jedoch folgendes Bild von der ursprünglichen Anordnung des Tiegelinhaltes machen: Das Karbid bildete etwa in der Mitte der Mischung eine nur ganz dünne Schichte von der Form des Tiegels. Daran schloß sich gegen das Glühstäbchen zu eine

Lage von blätterförmigem, glänzendem Graphit an, während den Raum zwischen Karbid und Tiegelwand unverändertes Material ausfüllte.

Die Reste des nicht verbrannten, wahrscheinlich aus Karbid bestehenden Materiales habe ich mechanisch von oberflächlich vorhandenem Oxyd befreit, einen Teil davon pulverisiert, einen anderen in Stückchen aufgehoben. Wider Erwarten zeigte dieser Körper weder mit Waßer noch mit Natronlauge oder Salzsäure irgend eine Reaktion, auch nicht beim Erwärmen.

Nach drei Tagen aber waren die aufgehobenen Stücke zu einem kristallinischen Pulver von goldgelber Farbe zerfallen. Dieses Pulver entwickelte mit den oben erwähnten Flüssigkeiten behandelt, kräftig ein übelriechendes Gas; bei der Behandlung mit Wasser war jedoch diese Entwicklung nur schwach.

Bei diesem Versuche wurde, wie schon erwähnt, nur eine ganz dünne Schichte von Karbid erhalten, welche von dem Kohlenstab durch eine Lage von Graphit getrennt war. Auf Grund dieser Erscheinungen liess sich vermuten, daß die Temperatur des Glühstäbchens zu hoch war.

Versuch III.

Dieser Annahme entsprechend, änderte ich die Verhältnisse beim folgendem Versuche. Ein Kohlenstab von 10 cm Länge und 4 mm Dicke wurde nach dem Eintragen der Substanz mittels eines Stromes von 11 Volt und 225 Amp. zum Glühen gebracht. Nach 1½ stündiger Erhitzung wurde der Ofen abgebaut, der Tiegel bis zur Rotglut abgekühlt, dann sein Inhalt auf eine dicke, freihängende Eisenplatte entleert. Auf diese Weise trachtete ich möglichst schnell unter die Zersetzungstemperatur des Karbides zu gelangen. Das war auch tatsächlich der Fall; denn im Karbid

liess sich met. Aluminium nicht mehr erkennen, nur durch Zersetzung mit Salzsäure und Natronlauge konnte man ganz geringe Mengen von met. Aluminium an der Entwicklung von Waßerstoff nachweisen.

Auch jetzt fand ich das Karbid in Form eines eiförmigen Gebildes, jedoch mit etwas stärkeren Wänden (ca. 0,5 cm stark). Das Produkt zeichnete sich durch eine bedeutende Härte aus und besaß eine etwas hellere ungefähr schokoladebraune Farbe gegenüber dem früheren Produkte. Die innerhalb der Karbidkruste befindliche Schichte von lockerem großblättrigem Graphit war etwa 2 cm dick. Die Karbidkruste wurde sauber abgekrazt und abgebürstet, worauf ich sie ungefähr 2 Wochen bedeckt in einer Kristallisierschale dem Einfluß der Luft überließ. Einige Proben wurden jedoch sofort auf ihre Reaktionsfähigkeit mit Wasser, Salzsäure und Natronlauge untersucht; aber wie früher konnte auch jetzt nur eine ganz geringe Gasentwickelung festgestellt werden.

Während der zweiwöchentlichen Ruhezeit war an der Substanz wieder die schon erwähnte Aenderung vor sich gegangen. Die Kruste hatte unter dem Mikroskop folgendes Aussehen: nach innen zu war sie deutlich kristallinisch, nach außen amorph. Der kristallinische Teil wandelte sich nach dieser Zeit unter gleichzeitigem Zerfall zu einem Pulver in gelbe Kriställchen um.

Dieses Pulver entwickelte jetzt nicht nur mit Salzsäure und Natronlauge, sondern auch mit warmem Wasser energisch ein Gas, das anfangs einen starken Geruch nach Aminen bezw. ungesättigten Kohlenwasserstoffen besaß, dann aber geruchlos war.

Im Rosetiegel im Waßerstoffstromm auf einem Gebläse erhitzt, zersetzte sich das Karbid vollständig zu amorphem Kohlenstoff und met. Aluminium, welches die Form kleiner Kügelchen hatte.

Auch bei diesem Versuche fand ich eine ringförmige Kruste an der Anode. Diese war von kristallinischer Struktur und an der Bruchstelle von gelber Farbe. Sie zerfiel nach einiger Zeit ebenfalls zu einem gelben, kristallinischen Pulver. Ein Teil dieses verwitterten Produktes wurde mit Natronlauge gereinigt. Es ist mir dadurch gelungen, ziemlich reines Karbid zu bekommen, welches bei weiterer Behandlung mit Natronlauge und Salzsäure keine übelriechenden Gase mehr entwickelte.

Einen anderen Teil versuchte ich mit conc. Salzsäure zu reinigen, was mir jedoch viel umständlicher als die Reinigung mit Natronlauge erschien. Es bildete sich nämlich in diesem Falle eine sehr grosse Menge eines weissen gelatinösen Körpers, dessen Entfernung durch Wasser so viel Zeit in Anspruch nahm, dass sich unterdessen fast das ganze Karbid unter Gasentwicklung auflöste. Das auf diesem Wege erhaltene Karbid ließ jedoch nach vollständigem Auflösen ziemlich viel Kohle in Form sehr feinen Pulvers zurück.

Das gelbe Karbid erwies sich als leicht zersetzlich in warmem Wasser und verdünnter Salzsäure, als schwerer löslich in 25% Natronlauge. Auch in conc. Schwefelsäure löst es sich nach der Formel:

$$Al_4C_3 + 6\ H_2SO_4 = 2\ Al_2(SO_4)_3 + 3CH_4,$$

worüber ich jedoch merkwürdigerweise nirgends in der Literatur irgend welche Angaben gefunden habe.

Der Erfolg bei dieser Versuchsanordnung bestand darin, dass durch die Herabminderung der Temperatur eine Erhöhung der Ausbeute an Karbid erzielt worden war. Die Erhöhung der Ausbeute an Karbid durch weitere Temperaturerniedrigung zu steigern, war das Ziel des nächsten Versuches.

Versuch IV.

Diese Temperaturerniedrigung suchte ich durch Anwendung eines stärkeren Kohlenstäbchens und zwar von 6 mm

Durchmesser und eines schwächeren Stromes von nur 160 Amp. bei 12 V. zu erreichen.

In dem Maße, als das Glühstäbchen dünner wurde, stieg die Spannung, bis sie den Wert 21 V. erreichte, während die Stromstärke auf 130 Amp. sank. Die Erhitzung dauerte 2 Stunden. Die Reaktion ging viel ruhiger aber auch langsamer vor sich und man konnte aus der Flamme genau ersehen, wie die CO-Entwicklung sich den Wänden des Tiegels ringförmig immer mehr und mehr näherte. Jene Flamme entsprach eben der Stelle, an welcher die Reaktion zwischen Aluminiumoxyd und Kohle stattfand. Sobald das Glühstäbchen verbrannt war, unterbrach ich den Strom, zerlegte schnell den Ofen und entleerte den Inhalt des Tiegels nach dem Erkalten zur Rotglut auf eine eiserne Platte.

Das Reaktionsprodukt sah ganz ähnlich aus wie das beim Versuch III entstandene, enthielt jedoch weniger Graphit; aber wider Erwarten war die Karbidkruste nicht stärker wie früher. Diese Kruste war unten dünner, oben dicker und oben bis zur Berührung mit der Kohlenanode vollkommen geschlossen. Die Überwölbung war mit einer Schichte von Aluminiumoxyd überdeckt, das jedenfalls durch Verbrennung des durch die Dissozitation von Aluminiumkarbid entstandenen Aluminiums sich gebildet hat.

Daß sich bei allen diesen Versuchen zum Schluß größere Mengen Graphit vorfanden, erklärt sich durch Dissozitation des bereits gebildeten Aluminiumkarbides bei sehr hohen Temperaturen. Der Graphit fand sich auch nur an den am intensivsten erhitzten Stellen, an welchen sich unbedingt zuerst Karbid gebildet haben mußte.

Das erhaltene Karbid wurde von allen Beimengungen befreit und ein Teil davon im Exsiccator, ein anderer an freier Luft aufbewahrt. Noch frisch gab es auch beim Erwärmen mit Wasser keine, ebenso mit conc. Salzsäure fast keine Gasentwickelung, nur mit Natronlauge wurde unter

der gleichen Bedingung eine schwache Gasentwickelung erhalten.

Nach einer Woche bereits begann der an freier Luft aufbewahrte Teil zu zerfallen, wobei das Produkt eine messinggelbe Farbe annahm. Dieses gelbe Pulver entwickelte jetzt mit warmem Wasser behandelt, einen mäßigen Gasstrom; mit Natronlauge und Salzsäure erhielt man anfangs eine sehr lebhafte Gasentwickelung, die nach einigen Augenblicken wieder geringer wurde. Der anfänglich stürmische Verlauf der Reaktion ist wohl auf met. Aluminium zurückzuführen.

Die früher wenig beachtete, auf der oberen Fläche der Karbidkruste wie auch besonders stark auf der Kohlenelektrode hervortretende blaue Farbe der Substanz, trat bei diesem Versuche besonders schön zu Tage. Auf der Kohlenelektrode fand sich jetzt kein Karbid mehr, sondern ein Ring von ultramarinfarbigen, durchsichtigen Kriställchen. Ich habe diesen merkwürdigen Körper, welcher sich als Aluminiumnitrid erwies, genauer untersucht und werde darüber am Schluße dieser Arbeit berichten.

Obwohl bei diesem Versuche die Ausbeute an Karbid etwas geringer wie früher war, habe ich den nächsten trotzdem bei noch niedrigerer Temperatur durchgeführt.

Versuch V.

Da ich bei den früheren Versuchen eine starke Dissoziation des bereits entstandenen Karbids bemerkt hatte, wodurch viel Aluminium in Dampfform entwich und oberhalb des Reaktionsgemisches zu Oxyd und Nitrid verbrannte, also verloren ging, hielt ich es für zweckmäßig, keinen Überschuß an Kohle mehr anzuwenden. Dementsprechend brachte ich nun das theoretische Verhältniß zwischen Aluminiumoxyd und Kohle, d. i. auf 10 gr Aluminiumoxyd — 5·3 gr

Kohle zur Anwendung. Erhitzt wurde mit einem 7 *mm* dicken Kohlenstäbchen bei 9 Volt mit 160 Amp.

Es wurde wieder eine ringförmige CO Flamme, welche jedoch schwächer wie früher war, sichtbar. Gleich zu Beginn der Schmelze konnte ich einen intensiven Geruch nach Schwefeldioxyd wahrnehmen. Wie ich dann feststellte, rührte dieser davon her, daß das jetzt angewandte Aluminiumoxyd Aluminiumsulfat enthielt, welches unter Entwickelung von Schwefeldioxyd zersetzt wurde. Das angewandte käufliche Oxyd war jedoch als „gereinigt" bezeichnet und ich hoffte, daß der Gehalt an Aluminiumsulfat zu gering sei, um die Reinheit des gewonnenen Karbides zu beeinträchtigen. Schon bei der Ausführung der Schmelze ergab sich aber der große Nachteil, daß das Kohlenstäbchen, trotz seiner relativ großen Durchmessers, bereits nach $1\frac{1}{4}$ Stunden durchgebrannt war.

Nach dem Abkühlen fand sich eine den früheren ähnliche Kruste vor. Diese war jedoch weniger kompakt und die früher wahrgenommene deutlich kristallisierte Substanz fand sich nur an manchen Stellen derselben. Graphit war im allgemeinen jetzt in geringerer Menge wie vorher zu finden. Das noch warme Reaktionsprodukt entwickelte einen deutlichen Geruch nach Schwefelwasserstoff, welcher beim Erwärmen mit Wasser, besonders aber mit Salzsäure noch zunahm. Das Reaktionsprodukt wurde pulverisiert, und in drei Teilen einzeln aufbewahrt: Der eine Teil im Exsiccator (I), der andere bei ca 60° C an freier Luft (II) der dritte Teil (III) bei der gleichen Temperatur in einem mit Wasser gefüllten Exsiccatorgefäß.

Portion III begann schon nach 12 Stunden zu gelbem, kristallinischem Pulver unter Kohlenwasserstoff- und Schwefelwasserstoffentwickelung zu zerfallen. Bei I und II wurde nach dieser Zeit noch keine Veränderung wahrgenommen.

Wenn die Substanz im Zerfallen begriffen war, konnte

man deutlich an der Verwitterungszone lebhafte Bewegung, ja sogar Hinafschleudern von kleinen Karbidpartikelchen beobachten. Ganz besonders trat diese Erscheinung hervor, wenn das Produkt in Ruhe gelassen, dann nach längerer Zeit das Gefäß mit dem Karbid geschüttelt und wieder hingestellt wurde. Auch bei leichtem Anwärmen war diese Erscheinung zu beobachten. Daß aber die Erscheinung des Wegschleuderns nicht unbedingt als eine Folge der Umwandlung des Karbides in eine andere Kristallform angesehen werden muß, zeigen die folgenden Beobachtungen, aus denen hervorgeht, daß auch chemische Vorgänge bei diesem Verwitterungsprozeße stattfinden.

1. Dem Zerfalle unterliegen zuerst die oberen Teile der Substanz, also diejenigen, welche direkt mit der Luft in Berührung stehen.

2. Die Umwandlung wird durch Kontakt mit dem gelben (schon verwitterten) Karbid nicht beschleunigt.

3. Portion II (an freier Luft) zerfiel binnen 3 Wochen fast vollständig zu gelbem Pulver, welches schon teilweise zu Aluminiumhydroxyd zersetzt war; Portion I (an trokkener Luft) blieb in derselben Zeit ganz unverändert.

4. Bei der Verwitterung nimmt der anfänglich ziemlich hohe Aluminiumnitridgehalt ab und verschwindet, wenn das Karbid mechanisch schon ganz zerfallen war. Zu dieser Beobachtung kam ich durch Bestimmung des Stickstoffgehaltes von zerfallenem Karbid vermittels Kalischmelze; derselbe stand unverkennbar in der erwähnten Beziehung, daß sich gleichzeitig mit dem Fortschreiten des Verwitterungsprozeßes der Stickstoffgehalt verringerte.

Aus den folgenden Gründen habe ich diese Serie von Versuchen mit dem zuletzt beschriebenen abgeschlossen. Die Reduktionstemperatur des Aluminiumoxydes und die Zersetzungstemperatur des Karbides liegen beide so nahe beieinander, daß es unmöglich ist, auf einfache Weise so-

wohl bei Widerstands—,wie bei Lichtbogenheizung größere Mengen eines reinen, zu chemischen Versuchen verwendbaren Produktes zu erhalten. Die Ausbeute ist eigentlich nur bei Widerstandsheizung einigermaßen bedeutend, da das mit Lichtbogenheizung erhaltene Produkt sehr stark mit Graphit vermengt ist, von welchem man das Karbid nur durch Schlämmprozeße unter Zuhilfenahme von sehr teueren Jodverbindungen trennen könnte. Die Ausbeute ist also im Verhältnis zur verbrauchten Energiemenge und im Verhältnis zum aufgewendeten Materiale äußerst gering. Es sei nur gesagt, daß ich von allen diesen fünf Versuchen bei denen ich jedesmal mit Mengen von ungefähr einem halben Kilogramm Material arbeitete, nicht mehr als 12 gr gereinigtes Karbid erhalten konnte.

Aber auch durch die Umstände, welche bei dieser Arbeitsweise die Bildung des Nitrids bedeutend begünstigen, wird die Ausbeute noch verringert. Es sind dies: Die porösen Materialien, welche sehr viel Luft eingeschlossen enthalten, die Anwesenheit von Karbid, welches die Bildung des Aluminiumnitrids begünstigt und die Anwesenheit von Kohlenoxyd und — dioxyd, welche in gleicher Weise wirken wie das Karbid.

Durch die Anwesenheit des Nitrids ist man gezwungen das Reaktionsprodukt vor seiner weiteren Reinigung erst der Verwitterung zu überlassen. Dadurch geht aber wieder ein großer Teil des erhaltenen Karbides verloren, da auch dieses teilweise der Zersetzung unterliegt.

Die Reinheit dieses Karbids habe ich durch die Menge des mit verd. Salzsäure gewonnenen Methans festzustellen versucht. Dieses ist mir nur teilweise gelungen, weil nach dem zweistündigen Kochen mit verd. Salzsäure noch ein Rückstand zurückgeblieben war. Dieser erwies sich, unter dem Mikroskop betrachtet, als eine aus gelben Karbidkriställchen bestehende Substanz, vermengt mit Spuren

von Aluminiumoxyd und Kohle. Zieht man die Menge des unveränderten Karbids von der angewandten Menge ab, so ergibt sich eine Methanausbeute von 99·5 % der Theorie, woraus man auf die vollkommene Reinheit des zersetzten Materials schließen kann.

Aus den Ergebnissen dieser Versuchsreihe folgt, daß die Zersetzungstemperatur des Aluminiumkarbids nur um ca. 100° höher als die Reduktionstemperatur des Aluminiumoxyds liegen dürfte. Infolgedessen würde es wohl auch sehr schwer sein, die Temperatur auf die ganze Masse so gleichmäßig zu verteilen, daß das gebildete Karbid sich nicht mehr zersetzen kann. Aus diesen Tatsachen ersieht man auch, daß auf dem bisher eingeschlagenen Wege nur eine Karbidkruste von höchstens 0·5 cm Dicke zu erhalten ist.

Dieser fast unbekämpfbaren Schwierigkeit bewußt, habe ich für einige Zeit die Versuche mit Aluminiumoxyd aufgegeben und bin bei den folgenden zur Verwendung von met. Aluminium übergegangen.

ZWEITER ABSCHNITT.

Versuche mit met. Aluminium.

Versuch VI.

Ich habe gehofft, auch hier dieselbe Anordnung wie beim Versuch V treffen zu können, d. h. die Mischung von Aluminium und Kohle durch ein Widerstandsstäbchen auf entsprechende Temperatur erhitzen zu können. Ich ging dabei von dem Gedanken aus, daß der Kohlenstoff infolge seiner feinen Verteilung die einzelnen Aluminiumteilchen so von einander isoliert, daß die Reaktion zwischen beiden eintreten muß, noch bevor Kurzschluß durch geschmolzenes Aluminium entstehen kann. Es gelang aber nicht die Erzeugung der für die Reaktion nötigen Temperatur so rasch zu bewerkstelligen, daß das Aluminium nicht schon vorher geschmolzen wäre. Das geschmolzene Metall bewirkte dann sofort Kurzschluß, was natürlich zur Folge hatte, daß die Temperatur jetzt langsam sank und die Bestandteile der Beschickung nicht mehr mit einander reagieren konnten.

Um den Versuch nicht ohne weiteres aufzugeben, schraubte ich die obere Kohlenelektrode so hoch hinauf, daß dadurch ein Lichtbogen entstand.

Die Erhitzung dauerte ca. 5 Minuten. Darnach wurde die noch heiße, zähe Masse aus dem Tiegel herausgehoben und auf ein starkes Eisenblech zur Abkühlung gebracht. Beim Abkühlen bemerkte ich, wie met. Aluminium aus der Masse in Form kleiner Kügelchen herausquoll. Es fand sich

über dem geschmolzenen Aluminium eine ca. 3 cm starke Kruste von Karbid vor. Dieses war am reinsten nahe der Oberfläche, dagegen mit unverbundenem, geschmolzenem Aluminium und Kohlenstoff vermengt, je tiefer es sich im Tiegel befand. Das durch Abfeilen von met. Aluminium gewonnene Karbid erwies sich jedoch zu stark mit freiem Metall vermengt, um es reinigen zu können.

Bei diesem Versuch beobachtete ich überdieß die Entstehung einer außerordentlich intensiven Lichterscheinung und eines intensiven Ozongeruches, ein Beweis für das Auftreten ultravioletter Strahlen. Diese Strahlen hatten die üble Folge, daß das ganze Gesicht mit Ausnahme der durch die Schutzbrillen gedeckten Partien angegriffen und nach einem Tag intensiv gerötet wurde. Die Epidermis schälte sich nach einigen Tagen vollständig in Schuppen ab. Bei den nächsten Schmelzprozeßen habe ich mich daher stets einer leichten, aus schwarzem Wachstuch verfertigten Maske bedient, welche einen vollkommenen Schutz gegen die Wirkung der Strahlen bot.

Bei diesem Versuche habe ich besonders starke Zersetzung des Karbides konstatiert. Diese Beobachtung brachte mich auf den Gedanken, die folgenden Versuche in der Weise anzuordnen, daß das bereits entstandene Produkt sich möglichst schnell unter Abschluß von Luft abkühlte; denn bei der zuletzt eingehaltenen Arbeitsweise gewann ich den Eindruck, daß es auf diese Weise möglich sein mußte leicht zu einem entsprechenden Produkte zu kommen.

Versuch VII.

Aus den bei Versuch VI angeführten Gründen konstruierte ich nun folgenden Ofen: Auf eine Graphitplatte war in früherer Weise ein Tiegel aufgekittet, durch dessen Boden ein Kohlenstab bis in die Mitte des Tiegelraumes

ragte. Das Gefäß war mit einer Kohlenplatte bedeckt, durch welche die Anode isoliert, in das Innere eingeführt wurde. Während die untere, negative Elektrode, wie erwähnt, aus einem maßiven Kohlenstab bestand, war die obere ihrer ganzen Länge nach mit einer Bohrung versehen, deren Durchmesser etwa 6 mm. betrug.

Der Lichtbogen wurde durch einen Strom von 150 Amp. Stärke bei 30 Volt Spannung erzeugt. Das angewandte Material bestand aus einem Teil met. Aluminium und eineinhalb Teilen (der theoretisch erforderlichen Menge) Kohlenstoff. Dieses Gemisch ließ ich durch die Bohrung der oberen Kohlenelektrode in den Lichtbogen einfallen; so gelangte das Material sofort aus der Reaktionszone des Lichtbogens in den unteren, kälteren Tiegelraum und kühlte sich rasch unter die Schmelztemperatur des Aluminiums ab. Außerdem mußte auch die Luft im Tiegel durch entstandenes Kohlenoxyd verdrängt, und dadurch die Oxydation des Karbides verhütet werden.

Nach dem Auseinandernehmen des Ofens fand ich im Tiegel einzelne Kügelchen von reinem Karbide, der größte Teil der Substanz war jedoch nicht ganz in Reaktion getreten. Den Grund dafür glaubte ich in dem schnellen Durchfallen der Masse durch den Lichtbogen gefunden zu haben. Denn obwohl alles Aluminium geschmolzen war, ist doch nur ein Teil desselben, welcher wahrscheinlich auf der unteren Elektrode länger liegen geblieben war, mit Kohlenstoff in Reaktion getreten.

Versuch VIII.

Durch Erhöhung der Stromstärke dachte ich zu besseren Resultaten zu kommen und wiederholte zu diesem Zwecke den gleichen Versuch mit einer auf 250 Amp. gesteigerten Stromstärke. Wider Erwarten gelang es mir jedoch nicht, eine bessere Ausbeute an Karbid zu erzielen.

Versuch IX.

Um die Substanz der hohen Temperatur des Lichtbogens längere Zeit aussetzen zu können, nahm ich für diesen Versuch an dem Ofen einige Änderungen vor. Die deckende Kohlenplatte wurde weggelassen und die obere durchbohrte Elektrode durch einen Kohlenstab von gleicher Art wie der untere ersetzt. In den Tiegelrand wurde eine flache, im Maximum 2·5 cm tiefe Kerbe geschnitten und in diese eine Kohlenrinne gelegt, deren Ende bis fast zwischen die Spitzen der Elektroden reichte, während ihr größerer Teil sich außerhalb des Tiegels befand.

Nun wurde ein Lichtbogen mittelst 200 Amp. bei 30 V. erzeugt. Das Gemisch, auf die Rinne gebracht, wurde mittelst eines Kohlenstabes langsam bis in den Lichtbogen vorgeschoben, aus welchem es auf den kalten Tiegelboden gelangte. Der Schmelzprozeß dauerte ca. 45 Minuten. Kurz nach dem Eintragen der ersten Mengen des Materials bildete das geschmolzene Karbid auf der unteren Kohlenelektrode eine Mulde, in welcher ein Teil des geschmolzenen Aluminiums liegen blieb. Da das Karbid dadurch zu hoch erhitzt wurde, zersetzte es sich und zersprang in kleine Anteile. Diesem Umstande wurde durch langsames Bewegen der oberen Kohlenelektrode über den Rändern der Mulde und durch Abstoßen des erweichten Karbides mittelst eines Kohlenstabes abgeholfen.

Nach Unterbrechung des Stromes wurde der Inhalt des Tiegels zwecks Abkühlung auf ein Eisenblech gebracht und nach dem Erkalten durch Absieben von Kohle und Aluminiumoxyd befreit. Auf diesem Wege erhielt ich ein Produkt in Form erbsengroßer Kügelchen. Diese wurden zerschlagen und nach der Farbe sortiert. Man konnte dreierlei Arten des Produktes unterscheiden und zwar:

1. Kügelchen von messinggelber Farbe mit kristalliner Struktur und mittlerer Sprödigkeit: ziemlich reines Karbid.

2. Solche mit grauer Farbe, im Innern hohl und mit Graphit ausgefüllt: schon teilweise zersetztes Karbid.

3. Metallisches Aluminium, auch in derselben Form.

Das ausgesuchte Karbid wurde grob pulverisiert und mit Natronlauge gereinigt. Seine Reinheit war jedoch nicht genügend; es enthielt ziemlich viel eingeschlossene Kohle, welche sich nur äußerst schwer entfernen ließ. Auch die Ausbeute an Rohmaterial war viel zu gering.

Obwohl die zuletzt angewandten Methoden so viel Erfolg versprachen, mußten sie doch als unpraktisch aufgegeben werden. Die Regulierbarkeit der Erhitzungsdauer des Materials erwies sich aus den bei einzelnen Versuchen schon erwähnten Gründen in der Praxis nicht so einfach und erfolgreich, als man vermuten konnte. Besonders die ganz niedrigen Ausbeuten waren die Veranlassung, daß ich mich mit dieser Art der Schmelzöfen nicht weiter beschäftigte und wieder zu der Methode direkter Einwirkung des Lichtbogens auf eine in ruhigem Zustande sich befindende Mischung zurückkehrte.

Versuch X.

Da ich beim Versuche VI durch direkte Erhitzung der Kohle mit dem geschmolzenen Aluminium immerhin eine 3 cm dicke Schichte von mehr oder weniger reinem Karbid erhalten hatte, so war zu erwarten, daß auch ohne einen besonderen Tiegel die Karbidbildung erfolgt, wenn das Gemisch aus Aluminium und Kohle nur auf eine Graphitplatte geschüttet und zwischen dieser und einer beweglichen Kohlenelektrode ein kräftiger Lichtbogen darauf zur Einwirkung gebracht wird. Der Lichtbogen hatte eine Stromstärke von 200 Amp. bei ungefähr 30 V. Es wurde über die auf der Platte liegende Mischung die obere Kohlenelektrode hinweg bewegt, bis die Masse gründlich durchschmolz,

wozu etwas über 15 Minuten nötig waren. Nach dem Abkühlen erhielt ich einen Kuchen, welcher an der Bruchfläche schwarz aussah und nur eine verhältnismäßig große Menge gelber Karbidkriställchen eingeschlossen enthielt. Die schwarze, nur schwach gesinterte Masse war nichts anderes als Kohle. Der große Überschuß an Kohlenstoff ist daher ganz überflüssig, zumal noch ein Teil des Aluminiums direkt wegdestillierte. Aus diesem Versuche ließ sich genaueres über die Reaktionsbedingungen nicht ersehen und es war nötig, den Versuch mit kleineren Mengen von Kohlenstoff zu wiederholen.

Versuch XI.

Bei derselben Stromstärke wie bei Vers. X und denselben sonstigen Verhältnissen wurde auch dieser Schmelzprozess durchgeführt, nur änderte ich das Gemisch jetzt derart, daß die beiden Elemente in den theoretisch erforderlichen Mengen sich vorfanden.

Nach dem Erkalten der Masse zeigte sich an den Bruchflächen eine schon viel größere Menge von Karbid, jedoch in noch ziemlich dünner Schichte und mit der noch nicht in Reaktion getretenen Substanz vermengt. Es schien, als sei die Masse der Wirkung des Lichtbogens zu kurze Zeit ausgesetzt gewesen. Um diese Ansicht zu prüfen, verlängerte ich bei dem nächsten Versuche die Dauer der Erhitzung.

Versuch XII.

Auch die Mengen von Aluminium und Kohle wurden bei diesem Versuche geändert und zwar in der Weise, daß das Aluminium in einem Überschusse von 10% der theoretisch erforderlichen Menge angewandt wurde. Nachdem die Mischung auf einer Graphitplatte aufgeschichtet war, wurde sie mit einer dünnen Schichte von Kohlenstoff überdeckt.

Die Erhitzung dauerte so lange, bis die anfangs leicht schmelzbare Masse hart wurde und sich nur mehr schwer wieder schmelzen ließ. Man bemerkt nämlich bei der Ausführung des Schmelzprozeßes, daß die noch nicht in Reaktion getretene Substanz sehr leicht um den Lichtbogen herum schmilzt und dabei eine konvexe Oberfläche annimmt, während das gebildete Karbid nur schwer und in kleinem Umkreise schmilzt und dabei eine konkave Oberfläche aufweist. Besonders lang habe ich die Substanz an dem einen Ende erhitzt. Nach dem Erkalten fand ich, daß gerade an dieser Stelle das schönste und reinste Karbid sich befand.

Das ganze Reaktionsprodukt wurde, wie erwartet, genügend durch eine ganz dünne Lamelle von Aluminiumoxyd gegen weitere Oxydation geschützt. Dieses Oxydhäutchen konnte leicht mit einer harten Bürste abgerieben werden.

Weiter habe ich bei diesen Versuchen bemerkt, daß das reinste Karbid sich dort vorfindet, wo das Aluminiumoxydhäutchen schon zu einem Glase zusammengeschmolzen ist. Diese Glasur zerspringt beim Erkalten und kann dann leicht entfernt werden.

Die von den letzteren Versuchen gewonnenen schöneren Partien des Reaktionsproduktes wurden auf mechanischem Wege möglichst sauber von fremden Beimengungen befreit und dann alle zusammen der Reinigung auf chemischem Wege mittelst kalter Natronlauge unterworfen. Das Karbid erwies sich bei dieser Behandlung mit Natronlauge als ein sehr stark mit met. Aluminium verunreinigtes Produkt. Das nach der Reinigung erhaltene Karbid wurde durch Bestimmung der Methanmenge, welche beim Kochen mit schwacher Salzsäure entsteht, auf seine Reinheit geprüft. Die Analyse ergab rund 91% Al_4C_3. Der Rückstand auf dem Filter erwies sich unter dem Mikroskop betrachtet als eine Mischung von Aluminiumoxyd mit Kohle. Zieht man

diesen Rückstand in Rechnung, so besitzt das zersetzte Karbid immerhin einen Reinheitsgrad von ca 99,00%. Der fehlende Rest von 1 Prozent dürfte auf die Anwesenheit von Aluminiumnitrid, das bei diesem Prozess ebenfalls zersetzt wurde, zurückzuführen sein.

Diese Schmelzversuche auf einer Graphitplatte zeigten mir die ungefähr erforderliche Dauer der Erhitzung, die günstigste Stromstärke und wie mir schien, auch die Möglichkeit, in einem Tiegel reines Karbid in größeren Mengen zu erhalten. Ich strebte darnach, in einem Tiegel das Karbid zu erzeugen, da dieser Weg mir ökonomischer und in Bezug auf Reinheit des Materials günstiger erschien, weil der Luftzutritt beschränkter und die Durchwärmung gleichmäßiger ist. Auf Grund dieser Betrachtungen nahm ich eine ganze Serie von neuen Versuchen in einem Tiegel mit Lichtbogenheizung vor.

Versuch XIII.

Ein Gemisch von Aluminiumgries mit der theoretisch erforderlichen Menge von Kohlenstoff wurde in einen Graphittiegel gefüllt und durch einen elektrischen Strom von 200 Amp. bei 30—40 V. 20 Minuten lang erhitzt. Die Masse schmolz sehr schlecht zusammen und entwickelte in großen Mengen einen dichten Qualm, welcher durch Verbrennung der Aluminiumdämpfe zu Oxyd entstand.

Nach der Unterbrechung des Stromes ließ ich das Reaktionsprodukt sich etwas abkühlen, worauf die Masse aus dem Tiegel herausgemeißelt wurde. Das Produkt war schwarz, glänzend, von kristallinischer Struktur und enthielt viel Karbid, wie sich bei näherer Untersuchung herausstellte. Zu diesem Zweck wurden die scheinbar reinsten Teilchen desselben herausgesucht, pulverisiert und mit Wasser, Natronlauge und verd. Salzsäure behandelt. Es entwickelte

sich ziemlich flott ein nach Kohlenwasserstoffen riechendes Gas und es blieb nur Kohle zurück.

Einen Teil des aus der Schmelze erhaltenen Produktes ließ ich zur Verwitterung auf einer Porzellanschale offen liegen. Die Masse und zwar ihre mittlere Schichte, welche anfangs in allen Partien schwarz war, zerfiel schon in drei Tagen zu prachtvoll goldglänzenden Kriställchen, der Rest blieb jedoch infolge großen Überschusses von Kohlenstoff weiterhin schwarz. Das sichtlich reinere, gelbe Karbid habe ich sorgfältig herausgesucht und für später aufbewahrt. Nur ein Teil davon wurde mit den drei oben erwähnten Reagenzien behandelt, wobei sich Methan entwickelte, welches jedoch schwächeren Geruch hatte als das noch nicht verwitterte Material.

In diesem Schmelzprodukte habe ich bei Abwesenheit von met. Aluminium sehr viel freien Kohlenstoff festgestellt. Diese Tatsache veranlaßte mich, darnach zu trachten, bei dem nächsten Schmelzprozesse nur mit Aluminium allein Karbid zu erhalten. Kohlenstoff sollte teils von den Wänden des Tiegels, teils von der Kohlenelektrode aus, die Bildung des Karbides herbeiführen.

Versuch XIV.

Zuerst wurde der Tiegel langsam vorgewärmt, bis die Stromstärke auf 200 Amp. stieg, alsdann 100 gr met. Aluminium in den Tiegel eingeworfen und mit der bisherigen Stromstärke weiter erhitzt. Von Zeit zu Zeit wurde die intensiv glühende Kohlenelektrode in die Schmelze eingetaucht und mit ihr das Aluminium umgerührt. Die Schmelze wurde allmählich dickflüßig, bis sie sich nach ca. dreiviertelstündiger Erhitzung nicht mehr umrühren ließ. Nach einiger Abkühlung wurde die noch zähe Masse ausgemeißelt und auf ein freihängendes Eisenlech gebracht. Das Produkt

bestand aus Karbid, welches in met. Aluminium auskristallisiert war. Die Kriställchen stellten ca. 2 *mm* große Blättchen dar. Obwohl ich jetzt sehr reines und nur von met. Aluminium umschlossenes Karbid bekommen hatte, war jedoch noch so viel von reinem Metall zurückgeblieben, daß sich dieses nicht zweckmäßig vom Karbid trennen ließ.

Die lange Dauer der Schmelze hatte sehr große Verluste an Energie und Material zur Folge, weil sehr viel Aluminium verdampft wurde und als Oxydrauch in die Luft entwich. Daher versuchte ich noch einmal einen Schmelzprozess durchzuführen, bei dem ein Zusatz von Kohlenstoff auf etwas andere Art bewirkt wurde.

Versuch XV.

Bei 200 Amp. Stromstärke und 30—40 Volt Spannung wurde zuerst das Aluminium in einem Tiegel geschmolzen. Darauf überdeckte ich das geschmolzene Metall mit einer Schichte gepulverter Kohle, sodaß das Gewichtsverhältniß 100 gr. Aluminium zu 25 gr. Kohlenstoff betrug, während nach der Theorie 33,3 gr. Kohlenstoff erforderlich gewesen wären. Die Kohlenelektrode wurde im Tiegel langsam hin und her bewegt und zwar so, daß nach und nach alle Teile des Materials gründlich durchgeschmolzen waren. Die Erhitzung dauerte 20 Minuten.

Die Reaktion tritt nur in der nächsten Nähe des Lichtbogens ein; dies war daran zu erkennen, daß an jener Stelle die Schmelze auf einmal erstarrte. Die dadurch gebildeten Klumpen von Karbid wurden mittelst eines Kohlenstabes in die Masse hineingedrückt, worauf an jener Stelle met. Aluminium hervorquoll, welches in Berührung mit dem glühenden Kohlenpulver wieder in Reaktion trat. Das Eintauchen wurde noch mehrmals wiederholt.

Wie früher so war auch jetzt und bei allen ähnlichen

Versuchen die massenhafte Entstehung von Aluminiumoxyd, welches in die Luft entwich, das größte Übel. Nachdem die ganze Masse hart geworden war, unterbrach ich den Strom. Das ausgemeißelte Produkt bestand aus Klumpen, deren Oberflächen teils silberglänzend, teils schwarz aussahen. Nach dem Zerschlagen zeigte sich, daß sie im Innern aus verhältnismäßig sehr reinem Karbid bestanden. Jenes besaß sehr schöne, musivgelbe Farbe und war in der Form kleiner, im Durchmesser etwa 2 *mm* großer Kriställchen vorhanden. Diese waren so locker miteinander verbunden, daß sie mit dem Fingernagel nach und nach abgeschabt werden konnten. Mit warmem Wasser behandelt, entwickelten sie Kohlenwasserstoffe von einem terpentinartigen Geruch. Es war jedoch nicht das ganze Schmelzprodukt von gleicher Schönheit; an manchen Stellen war das Karbid in viel überschüssigem Aluminium eingeschlossen, während an anderen sich unverbundene Kohle befand. Trotzdem war das Produkt nach Menge und Aussehen so viel versprechend, daß ich mit dieser Arbeitsweise noch eine weitere Reihe von ähnlichen Versuchen ausführte.

Der nächste Versuch sollte mir Bescheid geben, ob nicht vielleicht bei größerer Wärmezufuhr und zugleich kürzerer Dauer der Erhitzung, wie auch kleinerer Menge des Kohlenstoffes ein noch homogenerer Körper zu bekommen wäre.

Versuch XVI.

Das Schmelzgut bestand aus 100 gr Aluminium und nur 16 gr. Kohle; der Lichtbogen wurde durch 330 Amp. bei 30—40 V. Spannung erzeugt. Das Schmelzen wurde nur 10 Minuten lang fortgesetzt, da bei dieser hohen Stromstärke die Entwicklung von Aluminiumoxydrauch geradezu ungeheuer war. Nach dem Zerschlagen der Masse stellte sich jedoch heraus, daß sie noch etwas mehr met. Aluminium

als das Reaktionsprodukt des letzten Versuches enthielt. Sie reagierte zwar auch mit warmen Wasser, jedoch nach der Reinigung einer Probe mit Natronlauge blieb so wenig Aluminiumkarbid zurück, daß die Bearbeitung des Ganzen nicht als lohnend erschien.

Es sei an dieser Stelle bemerkt, daß ich die Schmelzprodukte bezw. Teile derselben, welche sich für eine Reinigung als ungeeignet erwiesen, vereinigt aufbewahrte. Ich hatte nämlich die Absicht, diese mißlungenen Produkte noch einmal auf Karbid zu verarbeiten, falls ich eine entsprechende Darstellungsmethode für das Karbid gefunden hätte.

Die Anwendung einer größeren Wärmemenge war also bei diesem Versuche für das Ergebnis durchaus nicht günstig. Die Schuld daran konnte auch die zu kurze Dauer der Erhitzung tragen.

Obwohl die Resultate der letzten Versuche im allgemeinen bei weitem nicht zufriedenstellend waren, habe ich doch einige Male so schöne Karbidpartien erhalten, daß ich mich entschloß, noch mehr derartige Versuche anzustellen. Die Methode, zu geschmolzenem überschüssigem Aluminium Kohlenpulver hinzuzufügen, schien zur Gewinnung von größeren Karbidmengen sehr aussichtsreich zu sein.

Versuch XVII.

Die nächsten drei Versuche sind einander ganz ähnlich, sodaß ich sie in einem Abschnitte vereinigte. Als Wärmequelle diente bei jedem derselben ein Lichtbogen, der mit 300 Amp. bei 30—40 V. Spannung erzeugt wurde; die angewendete Menge Aluminium betrug je 100 gr.

a) Das Aluminium wurde zuerst allein geschmolzen, bis es dünnflüßige Konsistenz annahm, dann mit 27 gr Kohle überschüttet. Darauf hielt ich die Temperatur ca. 2 Minuten

lang auf gleicher Höhe, verringerte die Stromstärke auf 180 Amp., um die Masse mit einem Kohlenstabe umrühren zu können und erhöhte die Stromstärke wieder auf 300 Amp. Durch Verminderung der Stromstärke während des Umrührens wollte ich die momentane Bildung des Karbides verhüten, weil sonst die Masse augenblicklich starr geworden wäre und sich eine innige Vermischung der beiden Elemente nicht mehr hätte erzielen lassen. Tatsächlich reichte die mit 180 Amp. erzielte Wärmemenge während dieser kurzen Erhitzungsdauer nicht aus, um die Reaktion in Gang zu setzen. Durch die später erfolgte plötzliche Erhöhung der Stromstärke wurde zwischen den beiden Elementen eine sehr schnelle Reaktion bewirkt, welche jedoch nicht an allen Stellen so rasch vor sich ging, um der Trennung der Kohle vom Aluminium vorzubeugen. Darnach dauerte die Erhitzung noch 20 Minuten. Das Ausmeißeln nach der Abkühlung kostete mich jetzt etwas Mühe, weil das Produkt sich als sehr hart erwies; nur in der Nähe des Tiegelbodens war es ziemlich zähe, woran ich auch erkannte, daß in diesen Partien sich noch unverbundenes Aluminium befindet. Nach dem Zerschlagen der ausgemeißelten Klumpen konnte ich mich von der Richtigkeit dieser Annahme überzeugen. Die Hauptmenge des Tiegelinhaltes bestand noch aus met. Aluminium, durchsetzt von wenig eingesprengten Karbidkriställchen und, besonders in den tieferen Schichten, von größeren Kohlenklumpen, welche nur mit einer dünnen Karbidschichte umgeben waren. Darüber war eine ca. 1 cm dicke Schichte von reinerem, gleichmäßigerem Karbide zu finden.

Dieses Beispiel brachte mich zu der Überzeugung, daß das Umrühren unzweckmäßig ist aus folgenden zwei Gründen: Solange man umrühren kann, ist das Karbid in Form kleiner Kriställchen noch in ganz geringer Menge vorhanden; hat sich jedoch schon etwas mehr davon gebildet, so ist

wegen seiner Dickflüssigkeit das Umrühren nicht mehr möglich, obwohl sich das Produkt zur Reinigung absolut noch nicht eignet. Es erscheint also unmöglich, das gesamte vorhandene Aluminium in reines Karbid überzuführen, vielmehr bemerkte ich bei allen diesen Schmelzversuchen, daß sich nächst der Oberfläche eine verhältnismäßig sehr reine Karbidschichte bildet. Daher trachtete ich bei den zwei nächsten Versuchen darnach, wenigstens eine möglichst starke Karbidkruste zu erhalten. Diese wäre dann durch Abschleifen des met. Aluminiums von diesem frei zu bekommen.

b) Zu dem oben erwähnten Zwecke wurde der Ofen wie bei *a*) eingerichtet. Das geschmolzene Aluminium überdeckte ich mit 27 gr Kohle und ließ die Stromstärke konstant. Dabei wurde nicht umgerührt, nur der Lichtbogen drehte sich, wie schon einmal beschrieben, von selbst in einem Kreise herum. Das Schmelzen dauerte 15 Minuten, worauf ich das in gewöhnlicher Weise abgekühlte Produkt herausmeißelte. Die Reaktionsmasse bestand aus sehr viel unverbundenem Aluminium, darüber lag eine ca. 1 cm dicke, zur Reinigung verwendbare Karbidschichte, welche wieder mit freier Kohle bedeckt war. Diese Karbidschichte war jedoch noch nicht wunschgemäß ausgefallen, sie war zu dünn. Ich vermutete, durch längeres Erhitzen eine stärkere zu bekommen.

c) Alles wurde wie früher angeordnet, nur die Erhitzungsdauer auf 25 Minuten erhöht. In der Tat gewann ich so eine stärkere, ca 2,5 cm dicke Karbidschichte; diese war auch, wie sich später zeigte, von hervorragender Reinheit. Sie war nicht etwa von met. Aluminium scharf abgegrenzt, vielmehr wurde gegen den Boden zu der Gehalt an freiem Metall immer größer und größer. Das Aluminium wird auch dadurch der Karbidbildung entzogen, daß etwa ein Drittel desselben abdestilliert.

Wie früher erwähnt, wurden die aluminiumreichsten Schichten abgemeißelt, dann abgeschliffen. Das so erhaltene reinere Produkt wurde in einem Stahlmörser nach und nach zu immer feineren Stückchen zertrümmert, von Zeit zu Zeit das spröde, zu einem feinen Pulver zerfallene Karbid abgesiebt und dann seiner verschiedenen Reinheit nach aufgehoben. Dadurch bekam ich Anteile zuerst ganz reinen, dann immer aluminiumreicheren Karbides in Form eines groben, aus zerbrochenen Kriställchen bestehenden Pulvers. Dieses Karbid ließ sich äußerst leicht reinigen. Der Gehalt der ersten Portion an Al_4C_3 wurde nach der Reinigung aus dem mit verd. Salzsäure entwickelten Methan bestimmt und zu 99,67% gefunden.

Dieses Karbid war also, wenn man diese einfache Arbeitsweise in Betracht zieht, von einer ganz hervorragenden Reinheit. Obwohl die Ausbeute meinen Ansprüchen noch nicht genügen konnte, ergab sich doch aus diesem Versuch als Resultat eine sichere Methode der Herstellung brauchbaren Karbids. Der größte Übelstand dieser Methode ist der, daß sie mit so großen Verlusten an Aluminium verbunden ist; denn leider ist die Wiederverwendung der durch das Abmeißeln des Aluminiums erhaltenen Abfälle für weitere Schmelzprozesse nicht möglich, so wahrscheinlich dies auch anfangs erschien. Aus diesem Grunde entschloß ich mich noch einen Versuch auszuführen, der auf demselben Prinzip wie die drei letzteren beruhte. Nur wandte ich zwecks Vermeidung der großen Verluste an Material eine flachere Form für das geschmolzene Aluminium an.

Versuch XVIII.

Zu diesem Zwecke gab ich dem Ofen folgende Konstruktion: Ein dünnwandiges Rohr aus Retortenkohle von 7 cm Querschnitt wurde der Länge nach in der Mitte durch-

geschnitten, die eine Hälfte an beiden Enden mit Kohlenplatten verschlossen und dann auf eine Graphitplatte aufgekittet. Es war eigentlich nur eine andere Form des Tiegels. Über diese Rinne wurde eine Kohlenelektrode beweglich angeordnet. Nun wurde, genau wie bei Vers. XVII b), verfahren, nämlich met. Aluminium mittelst eines durch 300 Amp. bei 40—50 V. erzeugten Lichtbogens, in der Rinne zum Schmelzen gebracht und mit Kohlenpulver überdeckt. Die obere Kohlenelektrode bewegte ich sehr langsam hin und her, bis das an den betreffenden Stellen sich bildende Karbid gründlich durchgeschmolzen war. Die Erhitzung dauerte dreiviertel Stunden. Nach der Abkühlung und dem Herausnehmen des entstandenen Produktes zeigte sich jedoch noch sehr reich an met. Aluminium. Ich erhitzte daher noch eine Stunde lang weiter, bis das überschüssige Aluminium teilweise mit Kohle in Reaktion eingetreten, teilweise wieder verdampft war.

Das Produkt, welches an der Bruchfläche eine kristallinische Struktur und messinggelbe Farbe zeigte, erwies sich als äußerst hart. Um es von der an der Oberfläche angeschmolzenen Kohle und dem Aluminiumoxyd zu befreien, wurde es an einem Korundschleifstein abgeschliffen. Nach der Pulverisierung (wie bei Vers. XVII *c*) wurde das Karbid durch Natronlauge von met. Aluminium befreit. Das gereinigte Produkt stand, was Reinheit anbetrifft, hinter dem bei Vers. XVII *c* erhaltenen nicht zurück.

Trotzdem kann diese Darstellungsmethode nicht befriedigen und zwar aus folgenden drei Gründen:

1. Die Ausbeute war bei großem Stromverbrauche nur eine sehr geringe; denn obwohl die Beschickung der Rinne ein und dreiviertel Stunden lang erhitzt werden mußte, wurden aus 100 gr angewendeten Aluminium nur 25 gr gereinigten Karbides erziehlt.

2. Die außerordentlich große Menge der dabei entste-

henden ultravioletten Strahlen und die große Hitze bei dieser langen Dauer der Schmezle wirkten schon aus rein phisischen Gründen sehr erschwerend auf die Arbeit ein.

3. Man kann nicht viel mit größeren Mengen arbeiten als ich angewendet hatte, da sonst die Aliminiumschichte zu dick werden würde und viel unverändertes Material zurückbleibt ; die höchste Schichtdicke ist etwa 3 cm ; unter dieser Bedingung wird dann die Kohle von Aluminium nahezu gleichmäßig in der ganzen Tiefe der Schmelze aufgenommen.

Bei diesen Versuchen habe ich nicht in Betracht gezogen, daß hier eigentlich eine größere Stromstärke in Folge außerordentlich stärkerer Wärmeausstrahlung als bei den früheren Versuchen anzuwenden gewesen wäre. Dadurch hatte sich auch die Zeitdauer des Versuches bedeutend vergrößert.

Ich habe diese Versuche nicht weiter fortgesetzt, da durch die vorstehenden Resultate schon die wichtigsten Bedingungen für die Entstehung von Karbid aus Aluminium und Kohlenstoff ermittelt sein dürften. Es war mir nur noch darum zu tun, auch die mißlungenen Produkte und Abfälle dieser Versuche, welche meistens sehr aluminiumhaltig waren, auf reines Karbid zu verarbeiten.

Versuch XIX.

Zu diesem Zwecke habe ich alle diese Rückstände vereinigt und pulverisiert, ein Drittel der theoretisch erforderlichen Kohlenmenge dazu gegeben und innig vermischt. Das Ganze brachte ich in einen großen Graphittiegel und erhitzte mit einem Lichtbogen von 200—300 Amp. bei 30—40 V. Spannung. Das früher schon erwähnte freiwillige Herumdrehen des Lichtbogens um den Kohlenstab als Achse wurde jetzt nicht mehr beobachtet. Dies war aber kein Nachteil, sondern sehr erwünscht, da ich die Absicht hatte,

den Lichtbogen möglichst senkrecht nach der Mitte des Tiegelbodens zu richten, um eine Mulde auszuschmelzen und dadurch eine möglichst gleichmäßige Durchwärmung aller Teile der Masse zu bewirken. Das ganze Material diente zur Ausführung mehrerer Schmelzen, doch sind dieselben einander so ähnlich, und wurden bei nur ganz wenig veränderten Verhältnissen durchgeführt, daß ich sie im Folgenden gemeinsam schildere.

Nach dem Herausnehmen des Reaktionsproduktes zeigte sich jedoch, daß die Masse größtenteils nur stark zusammengesintert, aber nicht geschmolzen war. Nur in der Mitte rund um den Lichtbogen herum befand sich eine ca. $^3/_4$ cm starke Karbidkruste, welche sich durch ziemliche Reinheit auszeichnete. Die Verstärkung dieser Kruste durch Steigerung der Wärmemenge ist mir nur teilweise gelungen. Ich habe diese nur etwas stärker (ca. $1\frac{1}{2}$ cm), jedoch nicht von besonderer Reinheit erhalten. Die Reaktionsmasse im Tiegel war oben mit einem schwachen Oxydhäutchen bedeckt, unter dem sich sehr regelmäßig angeordnet folgende drei Schichten befanden: Die ausgeschmolzene Mulde war begrenzt von einer Schichte aus losen Graphitkriställchen, um diese herum war eine zweite, jedoch kompakte Schichte, aus kristallinischem Karbid gelagert, an welcher sich eine weitere Schichte aus gelbem, amorphem Karbid anschloß und den übrigen freien Raum zwischen den Tiegelwänden ausfüllte.

Das erhaltene, kristallinische Karbid erwies sich nach seinen Eigenschaften als in der Mitte stehend zwischen solchem Karbid, welches aus Aluminiumoxyd gewonnen war und solchem, wie es aus met. Aluminium erhalten wurde. Seine Farbe war etwas heller braun als die des von Aluminiumoxyd erhaltenen Karbids; es reagierte mit Wasser, Natronlauge und verd. Salzsäure nur etwas lebhafter als das letztgenannte. Die Ursache dieser geringen Reaktions-

fähigkeit dürfte auch in diesem Falle das wahrscheinlich noch von früheren Versuchen herstammende Nitrid und Oxyd sein.

Infolgedessen konnte man dieses Karbid, ähnlich wie das aus Aluminiumoxyd erhaltene, erst nach dem Verwitterungsprozesse der Reinigung unterwerfen.

Das neben dem krist. Karbid in größerer Menge erhaltene gelbe, amorphe Karbid war mit etwas Aluminiumoxyd und —nitrid verunreinigt. Es zeigte, mit den oben erwähnten Reagenzien behandelt, eine außerordentlich große Reaktionsfähigkeit. Die Reinigung war hier natürlich unmöglich, da das Karbid sich gleichzeitig mit dem Aluminium vollständig auflöste. Es wäre jedoch dieses Produkt zur Methandarstellung für manche Laboratoriumszwecke vielleicht ganz gut verwendbar. Die Bildung des amorphen Karbides gerade bei diesem Versuche erklärte ich mir durch die im Gegensatz zu Aluminiumgries viel feinere Form des angewandten Materials und dadurch bewirkte viel innigere Vermischung mit Kohlenstoff, wie auch durch Anwesenheit des Aluminiumnitrids, welches bekanntlich die Reaktion zwischen Aluminium und Kohlenstoff wesentlich begünstigt. Bei Anwendung von reinem Aluminium war kein Nitrid, welches die Karbidbildung noch vor dem Schmelzen hätte einleiten können, vorhanden. Ferner besaß das Metall nach dem Schmelzen so wenig Berührungsflächen mit der Kohle, daß die Entstehung des amorphen Produktes bei der dazu notwendigen, niedrigen Temperatur unmöglich war. Wendet man zur Darstellung des Aluminiumkarbids das Oxyd an, so ist, wie ich noch zeigen werde, die Reaktionstemperatur derart hoch, daß nur kristallinisches Produkt entstehen kann.

So erklärte sich auch, daß ich bei keinem der anderen Versuche, für welche ich Aluminiumoxyd oder Aluminiumgries zur Anwendung brachte, amorphes Karbid erhalten konnte. Eine Ausnahme machen nur die später beschrie-

benen Versuche, welche ich bei niedrigerer Temperatur in Kohleröhren ausführte.

Ferner ergab dieser Versuch die Tatsache, daß man die einmal verdorbenen Produkte nur teilweise verbessern kann, weil das einmal entstandene Karbid äußerst schwer schmilzt und sich dabei fast gleichzeitig zersetzt, was wieder zur Folge hat, daß man die Temperatur nicht genug erhöhen kann, um den Hauptteil des Karbides in Kristallform zu erhalten. Man muß sich also fast nur mit amorphem Karbid begnügen, denn auch durch eine Steigerung der Temperatur bekommt man schließlich nur eine dünne Kruste des kristallinischen Produktes, das sich in dem Maße, wie es entsteht, wieder zersetzt.

Ein weiterer Umstand, der die Verarbeitung der erwähnten Abfallprodukte auf reines Karbid als unzweckmäßig erscheinen läßt, ist in der Verunreinigung der Kristalle durch Nitrid gegeben.

Wenn auch der Versuch XVII eine für die Darstellung von Karbid zur Not brauchbare Methode ergeben hat; so wollte ich diese Versuche nicht beschließen, bevor ich auch noch unter anderen Bedingungen gearbeitet hatte.

Vorläufig beabsichtigte ich einige von den schon beschriebenen Methoden für das Aluminiumoxyd auszuprobieren und zwar nur diejenigen, bei welchen Aussicht auf positiven Erfolg bestand.

DRITTER ABSCHNITT.

Versuche mit Lichtbogenheizung und Aluminiumoxyd.

Versuch XX.

Der Ofen wurde wie bei Vers IX eingerichtet. Nur die Rinne war an dem einen im Tiegel befindlichen Ende derart ausgeschnitten, daß sie die untere Kohlenelektrode an ihrem oberen Ende umschloß. Diese Vorrichtung hatte den Zweck einerseits zu verhindern, daß das leichte Metall durch den heißen Luftstrom weggeblasen werden könnte, anderseits, daß das Material mit der heißesten Zone des Lichtbogens in Berührung käme.

Der Lichtbogen wurde mit 250 Amp. bei 30—40 V. erzeugt und das hergestellte Gemisch von Aluminiumoxyd und Kohle in langsamem, gleichmäßigem Fluße hindurchfallen gelassen. Wider Erwarten habe ich bei diesem Versuche keine Spur von Karbid bekommen. Das Mißlingen des Versuches kann man vielleicht darauf zurückführen, daß die Temperatur nicht hoch genug war und das Material beim Durchfallen durch den Lichtbogen nicht hoch genug erhitzt wurde. Falls man auf diesem Wege Karbid erhalten wollte, müßte man entweder eine viel höhere Stromstärke anwenden oder dafür Sorge tragen, daß die Substanz längere Zeit der Einwirkung des Lichtbogens ausgesetzt bleibe. Beides war mir auch aus technischen Gründen nicht möglich, daher unterließ ich weitere Untersuchungen auf diesem Wege.

Versuch XXI.

Statt dessen wollte ich dieselbe Art der Darstellung wie bei Vers. X noch einmal studieren und behandelte das in theoretischen Mengenverhältnissen hergestellte Gemisch mit einem Lichtbogen von 200 Amp. bei 30 V. Spannung.

Es zeigte sich jedoch, daß man auch so zu keinem Karbid kommen kann. Ich habe nämlich beobachtet, daß das Oxyd zuerst schmilzt und dann erst die Reduktion durch Kohle eintritt, was zur Folge hat, daß sich die aus geschmolzenem Aluminiumoxyd gebildeten Kugeln stark aufblähen und dann durch die Wirkung des Kohlenoxyds auf einmal explosionsartig unter Wegschleudern von Substanz zerplatzen. Es blieb nichts anderes übrig, als die Methode des Durchfallens durch den Lichtbogen zu verlassen und denselben in gewöhnlicher Weise auf die in den Tiegel hineingebrachte Substanz einwirken zu lassen.

Versuch XXII.

Bei den jetzt folgenden vier Versuchen sollte der Einfluß der Temperatur auf die Bildung des Karbides und dessen Reinheit möglichst eingehend studiert werden. Daher wendete ich bei dem ersten von diesen Versuchen nur eine Stromstärke von 100 Amp. bei 30—40 V. an.

Bei der Zusammensetzung der Mischung trug ich dem Umstande Rechnung, daß das Aluminium stark verdampft und verwendete das Aluminiumoxyd in kleinem Überschuß gegenüber der theoretischen Kohlenmenge (50 gr Kohle + 102 g Aluminiumoxyd statt 94,5 g Aluminiumoxyd lt. Theorie).

Der Ofen wurde ähnlich wie bei Vers. XVII konstruiert. Die Mischung wurde löffelweise so eingetragen, daß sich nach 45 Minuten 220 gr Substanz im Tiegel befandem. Dabei

konnte ich eine ziemlich starke Rauchentwicklung von Aluminiumoxyd beobachten, welche sich zwischen den Tiegelwänden und der Kohlenelektrode gewölbeförmig absetzte.

Dieses Oxyd wurde von Zeit zu Zeit wieder in den Lichtbogen hereingebracht, um es dem Prozess wieder zuzuführen. Es war allerdings zu erwarten, daß die zugesetzte Kohle nicht für die vollständige Reduktion genügt, weil sie immer wieder zur Reduktion des neugebildeten Aluminiumoxydes verbraucht wird. Trotzdem fand ich später in dem Reaktionsprodukt kein Aluminiumoxyd, vielmehr noch unverbundene Kohle in Form von Graphit. Diese Erscheinung läßt sich nur so erklären, daß die Kohlenelektrode wie auch die Tiegelwand sich bei der Reduktion betätigen, jedenfalls kann an eine andere Ursache wohl nicht gedacht werden.

Nach der Erhitzung wurde der Tiegel aus dem ihn umgebenden Schamottepulver herausgehoben, um ihn rasch erkalten zu lassen. Das Reaktionsprodukt besaß folgende Form: An den Tiegelwänden war die Substanz unverändert geblieben und umgrenzte eine Schichte, welche teils aus einer Kruste, teils aus lockeren Brocken bestand. Während die unveränderte Substanz schon bei leisem Stoß zu einem Pulver zerfiel, also nur zusammengebacken war, erwies sich die erwähnte Kruste als sehr hart und gleichmäßig durchschmolzen; sie war von tiefbrauner Farbe und bestand, wie die unten beschriebene Analyse ergab, fast ausschließlich aus Karbid. In der Mitte dieser Karbidkruste befand sich eine ausgeschmolzene Mulde, welche mit Karbidkriställchen teilweise ausgefüllt war. Dieses Gebilde habe ich bei allen späteren Versuchen in ähnlicher Form wieder erhalten. Von der harten Kruste wurden sehr sorgfältig die scheinbar reinsten Stücke ausgesucht und an ihrer Oberfläche durch Abkratzen und Abbürsten von fremden Beimengungen befreit. Dadurch habe ich ein ziemlich einheitliches und reines

Material gewonnen, von dem ein Teil zu feinem Pulver zerrieben und zur Analyse verwendet wurde. Den Prozentgehalt an Al_4C_3 in diesem Rohmaterial habe ich aus dem von dieser Substanz entwickelten Gasquantum und dessen Methangehalt in folgenderweise zu bestimmen versucht.

Die frische Substanz wurde unmittelbar nach dem Pulverisieren in der Menge von 0·1 gr in einem Erlenmeyer-Kölbchen abgewogen, mit einem gemessenen Volumen 6n-Salzsäure übergossen und 24 Stunden lang der Zersetzung überlassen. Darnach wurde das Kölbchen noch ca. 20 Minuten lang schwach erwärmt, dann wieder auf die gewöhnliche Temperatur abgekühlt. Das Kölbchen stand in Verbindung mit einer Hempel-Bürette, wodurch die Menge des entwickelten Gases gemessen werden konnte. Um dasselbe auch auf seine Zusammensetzung untersuchen zu können, war es zur Erzielung einer gleichmäßigen Mischung mit der vor der Zersetzung vorhandenen Luft notwendig, beide Gase durch Wasser zu verdrängen und so vollständig in die Bürette überzuleiten. Das abgelesene Volumen vermindert um die in dem Kölbchen vorhandene Luft ergibt die Menge des entwickelten Gases. Ich bestimmte nun den Gehalt an ungesättigten Kohlenwasserstoffen durch Absorption mit rauchender Schwefelsäure, den Gehalt an Wasserstoff durch Verbrennung über Palladiumasbest, wozu der Sauerstoff der im Kölbchen vorhandenen Luft vollständig genügte. Im Rest des Gases wurde das Methan bestimmt, zu welchem Zwecke es mit einer bestimmten Menge Luft vermischt und in einer Explosionspipette verbrannt wurde. Aus der nach der Explosion beobachteten Kontraktion sowie aus derjenigen, welche ich nach Absorption mit Kalilauge noch erhielt, konnte ich ersehen, daß der verbrannte Kohlenwasserstoff aus reinem Methan bestand. Aus den so erhaltenen Zahlen für die Menge des ent-

wickelten Methans ließ sich der Gehalt des Materials an Al_4C_3 errechnen.

Zwecks besserer Übersicht über die Resultate dieser und der folgenden Analysen habe ich sie nach der Beschreibung des Versuches XXV in einer Tabelle zusammengestellt.

Die nicht pulverisierte Hauptmenge des Materials wurde der Verwitterung überlassen, um ihre Reinigung zu ermöglichen. Die anfangs dunkelgraue Masse zerfiel nach einigen Tagen zu einem feinen, goldgelben Pulver, welches unter dem Mikroskop betrachtet, sich als aus kleinen, bernsteinfarbigen, mit schwarzen Stücken von Kohle und Graphit vermengten Kriställchen bestehend erwies. Dieses Produkt ließ sich nur schlecht reinigen, eine Folge der starken Verunreinigung mit Graphit. In der zerfallenen Masse fanden sich viele große, schwarze Stücke vor, welche der Verwitterung widerstanden hatten. Sie bestanden aus dem ursprünglichen Material, welches nicht in Reaktion getreten, sondern nur zusammengesintert war. Der große Gehalt des Produktes an unveränderter Substanz veranlaßte mich bei den nächsten Versuchen die Temperatur noch mehr zu steigern.

Versuch XXIII.

Das Mengenverhältnis der Bestandteile der angewandten Mischung blieb dasselbe wie beim letzten Versuche, dagegen wurde die Stromstärke auf 180 Amp. bei 30—40 V. Spannung erhöht. Ich trug die 220 gr. der Beschickung in kleinen Anteilen binnen einer halben Stunde in den Tiegel ein, das Aluminiumoxyd, welches sich in sichtlich größerer Menge wieder über der Schmelze absetzte, stieß ich, wie früher, in die tieferen Teile des Tiegels zurück.

Das bei diesem Versuche gewonnene Produkt war von mehr kompakter Beschaffenheit und in etwas größerer

Menge wie bei Vers. XXII vorhanden. Es wurde wie vorher analysiert und dabei eine bedeutende Zunahme an Reinheit konstatiert. Der Verwitterung überlassen, wies die Substanz noch immer, jedoch in kleinerer Menge wie vorher, unverwitterte, schwarze Klümpchen auf. Das zu gelbem Pulver zerfallene Produkt wurde durch zwei Siebe abgesiebt, von denen das eine sehr feine Maschen besaß. Das durch das letztere hindurchgegangene Material enthielt so viel Kohle und Graphit, daß es gar nicht weiter verwendbar war. Das mittlere, von dem mit größeren Maschen versehenen Siebe herstammende Material, war bedeutend schöner und konnte dem Reinigungsprozeß, welcher am Schlusse dieser Versuchsreihe noch näher beschrieben ist, unterworfen werden.

Dieser Versuch, den ich mit größerer Stromstärke durchgeführt habe, ergab auch eine günstigere Ausbeute und, wie die Analyse zeigte, auch ein reineres Produkt. Daher nahm ich eine weitere Erhöhung der Stromstärke vor.

Versuch XXIV.

Während ich die Stromstärke auf 250 Amp. bei 30—40 V. Spannung steigerte, ließ ich die Menge des Materials und seine Zusammensetzung unverändert. Die Beschickung wurde wieder portionsweise binnen 10 Minuten in den Tiegel eingetragen. Das Verhalten der Substanz während der Schmelze war ähnlich dem bei Vers. XXIII beobachteten. Die noch härtere, inniger zusammengeschmolzene Substanz wurde wie früher analysiert und dem Zerfalle überlassen. Die Analyse ergab einen noch höheren Gehalt an Al_4C_3. Der Zerfall der Reaktionsmasse dauerte ungefähr eine Woche, nach welcher das Verwitterungsprodukt etwas dunklere, aber immer noch goldgelbe Farbe aufwies, wie jenes von früheren Versuchen. Es wurde wieder durch zwei Siebe getrennt und wie früher gereinigt.

Um für meine schon am Anfang dieser Arbeit erwähnte Annahme, daß bei dem Verwitterungsprozeß hauptsächlich das Nitrid zersetzt wird, noch Beweismaterial zu schaffen, habe ich das Produkt einer näheren Untersuchung unterworfen. Zuerst brachte ich etwas von dem frisch hergestellten feinpulverisierten Material in eine Schale und stellte diese in eine zweite größere Schale; in die letztere gab ich etwas Wasser und deckte sie sorgfältig zu, damit die während der Aufbewahrung entstehenden Gase vom Wasser aufgenommen werden konnten. Nachdem die Substanz zu zerfallen begonnen hatte, untersuchte ich dieses Wasser auf Ammoniak. In der Tat fand ich bei allen derartigen Untersuchungen stets verhältnismäßig viel Ammoniak, der Schätzung nach einige Prozente.

Nun wurde versucht, die Menge des Stickstoffs in frischem Material zu bestimmen. Dies führte ich in der Weise aus, daß ich einige Proben von frischem Karbid mit Natronlauge kochte, das entweichende Gas in normaler Salzsäure auffing und diese dann mit n-Natronlauge zurücktitrierte. Der Stickstoff wurde in einer Menge von 0·7—4·6% gefunden und zwar wechselnd je nach der Stelle des Tiegels, von welcher das Material zur Untersuchung entnommen wurde.

Merkwürdig ist dabei, daß sich in dem Schmelzprodukt immer das leichtzersetzliche grauschwarze Nitrid vorfindet, während an der Kohlenelektrode nur das gegen Natronlauge beständige Nitrid auftritt. Es ist möglich, daß dieses graue Nitrid während der Abkühlung des Reaktionsproduktes in dem Maße entsteht, als das Karbid dissociiert, wie ich bei der Beschreibung des Verhaltens von Aluminiumkarbid in einer Stickstoffatmosphäre noch näher beweisen werde. Das blaue Nitrid dagegen bildet sich, wie man beobachten konnte, an den heißesten Stellen, erfordert also zu seiner Entstehung viel höhere Temperaturen. Es war

nicht meine Aufgabe, die hier vorliegenden, jedenfalls sehr komplizierten Verhältnisse eingehend zu erforschen, weil es den Rahmen dieser Arbeit weit überschreiten würde. Ich werde darüber noch ganz kurz im „Anhang“ berichten.

Es ist noch hervorzuheben, daß, wie die Analyse zeigte, sich mit der Steigerung der Stromstärke auch die Ausbeute in Bezug auf das angewandte Material, sowie die Reinheit des Produktes bedeutend erhöhte. Darum lag es nahe, die Stromstärke noch weiter zu steigern.

Versuch XXV.

Der letzte Versuch dieser Reihe sollte daher mit der Stromstärke 330 Amp. bei 30—40 V. Spannung ausgeführt werden. Die wie früher zusammengesetzte Beschickung wurde löffelweise binnen 10 Minuten in den Tiegel eingetragen. Es fand eine sehr starke Rauchentwickelung durch die Bildung von Aluminiumoxyd statt, doch wurde der größte Teil desselben zwischen den Tiegelwänden und der Kohlenelektrode abgesetzt. Von dort wurde das Aluminiumoxyd immer wieder in den Tiegel zurückgestoßen, wo es von neuem in Reaktion trat. Trotz dieser Arbeitsweise war die angewandte Menge von Kohle doch hinreichend, um nicht nur das während dieser 10 Minuten entstandene Oxyd immer von neuem zu reduzieren, sondern auch mit dem entstandenen Aluminium Karbid zu bilden.

Besonders dieser Versuch beweist die Richtigkeit der bei Vers. XXII über die Herkunft der überschüssigen Kohle erörterten Anschauung. Es entstehen so große Mengen von Aluminiumoxyd durch Dissociation des Karbides und Oxydation des Metalles, daß mehr als die Hälfte der ganzen im angewandten Materiale vorhandenen Aluminiummenge als Oxyd sich vorfinden müßte. Da jedoch im Reaktionsprodukte in größerer Menge Aluminiumoxyd nicht nachweis-

bar war, muß man annehmen, daß der zur Reduktion nötige Kohlenstoff von den Elektroden herstammt. Es wurde auch tatsächlich eine beträchtliche Abnützung derselben, besonders aber des Kohlenstabes konstatiert.

Die bei dieser Schmelze erhaltene Masse war jetzt in ihrer Gesammtheit kompakt und von kristallinischer Struktur. Ein Teil davon wurde sofort analysiert, der Rest in Stücke zerschlagen und der Verwitterung überlassen. Binnen drei Tagen schon begann das Reaktionsprodukt zu zerfallen und nach ca. einer Woche hatte es sich vollständig zu einem verhältnismäßig sehr reinen, kristallinischen Pulver umgewandelt, welches die goldgelbe Farbe der früheren Produkte besaß. Dasselbe wurde wie gewöhnlich abgesiebt, worauf es ganz gut gereinigt werden konnte.

Unter dem Mikroskop beobachtet, erwies es sich als aus kleinen bernsteingelben, durchsichtigen Karbidkriställchen bestehend, welche nur mit ganz wenig Kohle verunreinigt waren. Aluminiumoxyd konnte ich nicht beobachten. Das Material wurde nach den früheren Angaben analysiert.

Der Übersichtlichkeit wegen seien in der folgenden Tabelle die Analysenergebnisse der vier letzten Versuche zusammengestellt. Die einzelnen Gasbestandteile sind in Volumprozenten angegeben, während das Aluminiumkarbid nach Gewichtsprozenten, bezogen auf die zur Analyse verwendeten Substanzmengen, eingesetzt ist. Die kleine Kohlenmenge, durch welche das Produkt von Vers. XXV verunreinigt war, wurde mittelst Methylenjodid von dem schwereren Karbide, getrennt.

Vers.	schwere K-Wasserstoffe	H_2	CH_4	Al_4C_3 % Gehalt
XXII	4,78	19,22	76,0	57,6
XXIII	3,9	44,5	51,6	67,7
XXIV	2,56	38,75	58,69	82,65
XXV	1,2	6,9	91,9	96,0

Was in dieser Tabelle besonders auffällt, ist die Regelmäßigkeit, mit welcher der Prozentgehalt der schweren Kohlenwasserstoffe abnimmt. Es ist ersichtlich, daß mit der Steigerung der Stromstärke immer weniger Nebenprodukte, welche die Ursache für die Bildung dieser Kohlenwasserstoffe sind, gebildet werden. Die zwei nächsten Rubriken gestatten keine weiteren Folgerungen. Die Menge des Wasserstoffes in dem aufgefangenen Gasgemische hängt außerordentlich ab von der Schnelligkeit, mit der sich die Abkühlung der Reaktionsmaße vollzieht, denn je langsamer die Abkühlung vor sich geht, desto mehr met. Aluminium entsteht und dementsprechend mehr Wasserstoff. Die letzte Rubrik zeigt deutlich, welchen Einfluß die Temperatur, bei welcher die Reduktion vorgenommen wird, auf die Ausbeute ausübt.

Daraus und aus dem Herabsinken der in der ersten Rubrik angegebenen Werte wäre zu schließen, daß die zur Bildung des Karbides günstigste Stromstärke 400—450 Amp. betragen dürfte. In diesem Falle wären alle Nebenprodukte welche die schweren Kohlenwasserstoffe bilden, in ganz minimaler Menge vorhanden und die mit so hoher Stromstärke erreichte Temperatur würde auf die Bildung des Karbides noch keine störenden Einflüße ausüben.

Interessant war bei diesen Versuchen der Farbenwechsel des Karbides : Die Farbe des Pulvers, wie sie sich nach dem Verwittern bot, nahm gleichmäßig mit der Steigerung der Stromstärke eine immer dunklere Nuance an, bis sie schließlich beim letzten Versuche derjenigen 14 karätigen Goldes ähnelte. Mit steigender Stromstärke war auch das erhaltene Produkt kompakter, und immer in größerer Menge vorhanden.

Damit schließe ich diese Versuche mit Aluminiumoxyd ab. Ich glaube, daß aus den einzeln beschriebenen, bei allen diesen Versuchen gemachten Beobachtungen ein hinreichend

genaues Bild über das Verhalten des Aluminiumoxydes sich ergibt. Aus diesem und den späterhin beschriebenen Versuchen gewann ich die Überzeugung, daß es für die Darstellung des Aluminiumkarbides vorteilhafter ist, von dem met. Aluminium und nicht von Oxyd auszugehen. Denn die Verwendung des Oxydes hat zur Folge, daß in größerer Menge jene Nebenprodukte entstehen, welche die Reinigung des Materiales vor allem auch dadurch beeinträchtigen, daß dasselbe zuerst der Verwitterung überlassen werden muß, wodurch große Karbidverluste entstehen. Die Verwendung des Aluminiumkarbides ist auch eine so beschränkte, daß es gleichgültig ist, ob Aluminium oder dessen Oxyd zur Verwendung gelangt. Aber auch in technischer Hinsicht empfiehlt sich die Benützung des Metalls, weil es im Handel in größerer Reinheit und wohlfeiler zu erhalten ist als das reine Oxyd.

VIERTER ABSCHNITT.

Reinigung des Produktes.

Im Folgenden will ich etwas ausführlicher die schon früher kurz angedeutete Reinigung des Rohmaterials nach der Verwitterung beschreiben. In der Literatur habe ich nur Angaben gefunden, daß man die Reinigung durch conc. Salzsäure oder Natronlauge in der Kälte bewirken könne. Ich fand jedoch, daß es nicht vorteilhaft ist, die Salzsäure im Sinne jener Autoren anzuwenden, wofür die Gründe schon beim Versuch III erörtert wurden.

Weiterhin läßt sich aus Literaturangaben ersehen, daß man das Karbid nur in Mengen von höchstens 2—3 gr reinigen könne. Da es mir darum zu tun war, größere Mengen zu verwenden, so stellte ich zuerst einige diesbezügliche Versuche an, welche ergaben, daß eine Beschränkung auf bestimmte Mengen nicht nötig ist.

Zur Reinigung größerer Substanzen benützte ich ein großes Becherglas, das zur Hälfte mit starker Natronlauge gefüllt war, und versetzte diese mit einer genügenden Menge von nicht zu kleinen Eisstücken. Das zu reinigende Material wurde in diese Mischung eingetragen, umgerührt und ruhig stehen gelassen. Nach einigen Minuten bildete sich oben ein schmutziger, hauptsächlich aus feinen Kohlenteilchen bestehender Schaum, welcher mittelst eines Löffels oder einer Pipette abgehoben wurde. Als sich nach dieser Operation ganz wenig aufsteigende Gasblasen zeigten, dekan-

tierte ich die überstehende, klare Flüßigkeit ab und versetzte den Substanzbrei mit einigen Eisstücken. Darnach wurde die Flüßigkeit bis zur saueren Reaktion mit verd. Salzsäure versetzt, wobei ein rettigartiger Geruch entstand. Nun wurde umgerührt und schnell an der Saugpumpe abfiltriert. Der Rückstand wurde darauf mit kaltem Wasser, dann mit absolutem Alkohol nachgewaschen und in einem evakuierten Exsiccator getrocknet.

Das Produkt stellte jetzt ein goldgelbes, kristallinisches Pulver dar, dessen Gehalt an schwarzen Kohlenteilchen je nach der Art der Schmelze verschieden groß war. Die Anwendung von Salzsäure erwies sich notwendig, weil, wie ich beobachtete, nach dem Ansäuern noch geringe Verunreinigungen aufgelöst werden, ferner weil das vorhandene Aluminiumhydroxyd entfernt und auch die Filtration durch ein gewöhnliches Papierfilter ermöglicht werden mußte.

Das nach solcher Reinigung erhaltene Produkt entwickelte mit Wasser, Salzsäure und Natronlauge einen gleichmäßigen Strom eines farb-, geschmack- und geruchlosen Gases.

Wie die später ausgeführten Analysen zeigen werden, bestand dieses Gas fast ausschließlich aus Methan.

FÜNFTER ABSCHNITT.

Versuche mit Widerstandsheizung und met. Aluminium.

Moissan beschreibt, wie er in einem elektrischen Ofen mit Widerstandsheizung sehr schöne Karbidkristalle bekommen habe. Er verwendete dabei Kohlenröhren, in welche Schiffchen mit met. Aluminium eingeschoben waren.

Diese Art der Karbidgewinnung dürfte vielleicht die eleganteste sein; sie hat jedoch den Nachteil, daß man so nur mit ganz kleinen Mengen arbeiten kann. Es schien mir daher nicht unwichtig, das Verhalten des Aluminiums auch beim Schmelzen in einem Widerstandsofen zu studieren und dabei nach einer bequemeren Art der Einrichtung zu suchen, welche die Gewinnung des Produktes in größeren Mengen gestattet. Dabei sollte der größte Wert darauf gelegt werden, eine möglichst einfache Vorrichtung zu finden, bei welcher durch direkte Erwärmung des Metalls an Energie gespart werden kann.

Versuch XXVI.

Diese erste Vorrichtung, die ich ausprobierte, war zwar noch nicht zweckmäßig genug, doch bildete sie die Grundlage zu weiteren Versuchsanordnungen, welche auf demselben Prinzip, der Widerstandsheizung, beruhten.

Bei diesem Versuch habe ich mich einer möglichst einfachen Art des Ofens bedient. Er bestand aus einem dünnen Kohlenstäbchen, welches zwischen zwei dicken Kohlenstab-

elektroden senkrecht eingeklemmt war. Die untere Elektrode wurde durch die Bohrung in einer Platte aus Schamottestein durchgesteckt. Um das dünne Kohlenstäbchen war konzentrisch ein weites Kohlenrohr auf der erwähnten Platte aufgestellt. Das Kohlenstäbchen wurde zuerst mittelst 300 Amp. bei 12 V. zum heftigen Glühen gebracht, dann das Gemisch, welches auf 3,1 gr Kohle 10 gr Aluminium, also einen kleinen Überschuß an letzterem enthielt, langsam in das Kohlenrohr eingetragen.

Meine Absicht war durch Anwendung des Aluminiums in fein verteiltem Zustande bei der Berührung mit der glühenden Kohle sofort Karbidbildung herbeizuführen, damit nicht durch Schmelzen des Aluminiums der Strom auf dasselbe übergeht und dadurch die Temperatur sofort stark abfällt. Denn nach dem früher Gesagten ist es unbedingt nötig, das Gemisch auf eine möglichst hohe Temperatur zu bringen, wenn die Bildung des kristallinischen Karbides erfolgen soll.

Schon während des Eintragens war zu beobachten, daß die Temperatur des Kohlestäbchens fortwährend sank und trotz 3/4-stündiger Erhitzung war eine höhere Temperatur als dunkle Rotglut nicht zu erreichen. Nach dem Zerschlagen des Kohlenrohres fand ich, daß das kristallinische Karbid nur um die Berührungsstellen des Glühstäbchens mit den Kohlenelektroden entstanden war, der Rest der Substanz bestand aus amorphem Karbid, auch unverändertes Material fand sich noch in ziemlicher Menge vor. Der größte Fehler war der, daß das Aluminium schon vor der Reaktion teilweise zusammenschmolz und sich unten in größeren Kugeln ansammelte, die an dieser Stelle die Stromleitung dem Kohlenstäbchen entzogen.

Die beobachteten Tatsachen ließen bessere Resultate auch bei Wiederholung des Versuches nicht erwarten; daher ging ich zur entgegengesetzten Anordnung über, die Er-

hitzung nicht durch ein zentrales Kohlenstäbchen, sondern durch das Rohr selbst zu bewirken.

Der Beschreibung der nächsten Versuche sei eine allgemeine Besprechung derselben an dieser Stelle vorausgeschickt.

Da ich die Möglichkeit der Darstellung größerer Karbidmengen nicht bezweifelte, handelte es sich nur noch darum, einen entsprechenden Einfluß auf den Reaktionsvorgang durch Regulierung der Temperatur zu erzielen. Nun benützte ich nicht wie Moissan kleine Mengen, die in den Schiffchen in die Röhre eingeführt wurden, sondern füllte die Röhre vollständig mit dem zur Reaktion nötigen Material aus, um möglichst große Mengen des Karbides auf einmal gewinnen zu können. Die Versuchsanordnung war die folgende:

Ein Kohlenrohr von 13—14 cm Länge und 30 mm äußeren, 13 mm inneren Durchmesser wurde senkrecht in die entsprechenden Öffnungen zweier starker Graphitplatten eingesetzt. Um eine bessere Haltbarkeit des Rohres zu erzielen und größere Wärmeverluste zu vermeiden, wurde er mit Chamottesteinen umgeben und die Zwischenräume mit Chamottepulver ausgefüllt, damit die Luft möglichst abgeschlossen wird. Durch eine Stromstärke von 500—580 Amp, bei 8—15 V. Spannung kam das Rohr zur heftigen Rotglut, worauf erst das Material eingetragen wurde. Bei den Versuchen wurde anfänglich nur Aluminiumgries, später eine Mischung desselben mit Zuckerkohle verwendet. Bei diesen Verfahren ergaben sich große Schwierigkeiten dadurch, daß die Röhren sehr häufig trotz langsamer Steigerung der Stromstärke Sprünge bekommen, welche zur Bildung von Lichtbögen führten und außerdem Luft zum Rohrinnern eintreten ließen, wodurch das Karbid sofort zu Nitrid und etwas Oxyd zersetzt wurde.

Auch die Wahl des Aluminiumgrieses spielte eine ziem-

lich wichtige Rolle; denn außer seiner Reinheit war auch seine Form von Bedeutung. Zu feines Material setzte sich nämlich bald an einer Stelle ab und verhinderte das Vollfüllen des Rohres; zu grobes kühlte das Rohr zu stark ab und konnte leicht Sprünge an ihm verursachen. Wie ich gefunden habe, eignet sich für diese Zwecke am besten mittelfeiner Gries von der Größe der Leinsamen, welcher die oben erwähnten Bedingungen vollkommen erfüllt. Das Material darf erst dann eingetragen werden, wenn das Rohr schon die höchste Temperatur erreicht hat. Sonst schmilzt das Aluminium zusammen und leitet den elektrischen Strom, wodurch die Temperatur sofort so weit sinkt, daß die Reaktion nicht mehr stattfinden kann.

Die einzelnen Versuche sind im folgenden Abschnitte zusammenhängend beschrieben, da sie einander ähnlich sind.

Versuch XXVII.

Bei einer ersten Probe überzeugte ich mich, daß geschmolzenes Aluminium zum Einfüllen nicht verwendet werden kann, da nun der Strom ausschließlich vom Aluminium geleitet wird und das Rohr nicht mehr die entsprechende Temperatur behält. Das Aluminium hatte, ohne sich mit der gewünschten Karbidschichte zu überziehen, direkt Kontakt mit der Rohrwandung hergestellt. Da die Leitfähigkeit des Aluminium zu groß ist, so war es durch Erhöhung der Stromstärke bis auf 580 Amp. nicht möglich, die ursprüngliche Temperatur wieder zu erreichen.

Ich suchte nun durch Verringerung des Rohrquerschnittes günstigere Verhältnisse zu treffen und brachte zu diesem Zwecke einen dünnen Kohlenstab in die Mitte des Rohres. Wegen seiner großen Oberflächenspannung blieb das geschmolzene Aluminium auf der Öffnung liegen und drang nicht in den ringförmigen Zwischenraum ein. Weitere Ver-

suche dieser Art mußte ich unterlassen, da der hiezu nötige starke Strom fehlte; nach der Berechnung hätte man für den vollen Rohrquerschnitt wenigstens auf ganz kurze Zeit eine Stromstärke von mindestens 1500 Amp. anwenden müßen, um die Bildung des isolierenden Karbidüberzuges zu bewirken.

Es schien nun nicht ausgeschlossen, daß der erwähnte Übelstand durch Eintragen von kleineren Mengen des Metalls und durch Anwendung einer von Anfang an höheren Temperatur vermieden werden kann. Ich habe daher die nächsten Schmelzen in folgender Weise ausgeführt:

1. Das Rohr wurde durch einen Strom von 450 Amp. bei 15 V. zu heftiger Weißglut gebracht, worauf ich kleine, vorgewärmte Aluminiumstücke in kurzen Zeitintervallen hineinwarf. Die starke Abkühlung von vorher trat dabei nicht ein, wohl aber war die Temperatur durch das Eintragen etwas geringer geworden.

Nach vollständiger Ausfüllung des Rohres wurde der Strom noch 20 Minuten lang zirkulieren gelassen. Nach dem Erkalten wurde das Rohr zerschlagen und es fand sich eine karbidreiche Aluminiumstange vor, welche viel Hohlräume enthielt. Das Produkt hatte eine hellgelbe Farbe, welche auf eine große Menge unveränderten Metalls schliessen ließ.

Dieses Produkt wurde wegen seines geringen Karbidgehaltes nicht weiter verwendet.

Aus dem Resultat dieser Schmelze ergaben sich wichtige Anhaltspunkte über die Ausführung des Prozesses selbst. Es war zu hoffen, daß die Anwendung des Materials in noch feinerer Form bessere Resultate liefern würde.

2. Bei dem folgenden Versuch brachte ich das Rohr durch einen Strom von 530 Amp. und 11 V. zum heftigen Glühen und füllte es langsam mit sehr feinem Aluminiumgries. Bald aber trat vollständiges Verstopfen der oberen

Rohröffnung ein, so daß sich nach dem Zerschlagen das Rohr nur zu ca. einem Drittel ausgefüllt zeigte und zwar befand sich die Substanz nur an den beiden Rohrenden. Der dazwischen befindliche Teil der Röhre war dagegen frei von Füllung, nur an den Wänden fanden sich wenige, jedoch sehr schön ausgebildete Karbidkriställchen angeschmolzen. Die an dem oberen Ende des Rohres angeschmolzene Substanz war von ähnlichem Aussehen wie jene bei der letzten Schmelze erhaltene, wogegen der an dem unteren Ende befindliche Teil stark mit Nitrid verunreinigt war, wahrscheinlich eine Folge ungenügender Abhaltung der Luft. Beide Teile des erhaltenen Produktes enthielten so viel met. Aluminium, bezw. noch Nitrid, daß an eine Reinigung gar nicht zu denken war.

Die an den Wänden des Rohres haftenden Karbidkriställchen waren nur in geringer Menge vorhanden: sie hafteten so fest, daß sie nicht ohne Kohlenanteile abgetrennt werden konnten. Erst nach 6 Tagen ließen sich diese Kriställchen leicht von der Wand abtrennen. Trotzdem waren sie zur Reinigung nicht zu gebrauchen, da sie außer anhängender Kohle wider Vermuten noch viel met. Aluminium enthielten.

Das lästige Verstopfen des Rohres ließ sich durch zu schnelles Schmelzen des in sehr feiner Form angewandten Materials erklären.

Diese ohne Zusatz von Kohle ausgeführten Versuche lehrten mich, daß sie sich zur Auffindung einer leichten Darstellungsmethode von Karbid wenig eigneten. Wenn man auf diese Weise auch schließlich das erwünschte Produkt erzielte, müßte man dazu viel längere Zeit erhitzen, was jedoch mit einem riesigen Energieverbrauch gleichbedeutend wäre; außerdem dürften nur wenig Röhren diese Beanspruchung aushalten, besonders da sie an ihrer Außenseite doch langsam abbrannten. Die erwähnten Erwägungen

bestimmten mich die weiteren Untersuchungen mit Zutat von Kohlenpulver auszuführen; denn ich war, wie man aus dem letzten Versuche schließen konnte, des guten Erfolges auf diesem Wege fast sicher. Bei den nächsten Untersuchungen handelt es sich um die Feststellung des Mischungsverhältnisses, der entsprechenden Dauer der Erhitzung und der günstigsten Stromstärke.

Die zuletzt verwendete Apparatur schien zu diesem Zwecke besonders geeignet, da sich mit ihr der Einfluß jeder dieser drei Bedingungen einzeln untersuchen ließ.

3. Die zur Schmelze angewandte Beschickung war im Verhältnisse von 100 gr Aluminium auf 16 gr Kohle, d. i. etwas weniger wie die Hälfte der theoretischen Kohlenmenge, zusammengesetzt. Wie bei allen in dieser Serie ausgeführten Schmelzen wurde auch diesmal das Kohlenrohr allmählich d. h. im Verlauf einer halben Stunde erwärmt. Nachdem die Stromstärke auf diese Weise bis auf 530 Amp. bei 10 V. gestiegen war, wurde langsam binnen 5 Minuten die Substanz in das Rohr eingeschüttet, darauf die Erhitzung noch weitere 10 Minuten fortgeführt. Nach dem Zerschlagen des Rohres fand sich eine aus kompaktem Materiale bestehende Stange vor. Das erhaltene Produkt war, wie sich aus seiner messinggelben Farbe und großen Zähigkeit leicht erkennen ließ, noch immer stark mit met. Aluminium verunreinigt und daher zur weiteren Reinigung noch nicht geeignet. Es ist merkwürdig, daß trotz der so hohen Temperatur das Aluminium viel Kohlenstoff nur aufgelöst, jedoch nicht verbunden enthielt, welcher dann beim Auflösen des Metalls in Säuren als schwarzer Rückstand zurückblieb. Dieser Kohlenstoff kann absolut nicht aus dem Karbide stammen, da dieses in reinem Zustande beim Auflösen keine festen Körper zurückläßt.

Das erhaltene Produkt war also noch immer nicht von der gewünschten Beschaffenheit, es enthielt zu viel freies

Metall. Durch längeres Erhitzen oder durch bedeutende Erhöhung der Stromstärke zum Ziele zu gelangen, schien mir in diesem Falle als unzweckmäßig; denn ich mußte darauf bedacht sein, das Karbid mit möglichst geringem Energieaufwande herzustellen, da eine Steigerung der Stromstärke nicht ohne weiteres möglich war. Nun blieb mir nur eine Möglichkeit übrig, diesen Überschuß an Aluminium durch größeren Zusatz von Kohlenstoff zu vermeiden.

4. Das jetzt gewählte Verhältnis der Beschickung bestand aus 10 gr Aluminium und 2,8 gr Kohlenstoff, sodaß also letzterer etwas unter der theoretisch erforderlichen Menge vorhanden war. Die sonstigen Verhältnisse waren denen bei 3) vollständig gleich.

Es zeigte sich jedoch, daß das jetzt erhaltene Produkt zur weiteren Verwendung ebenfalls ungünstig war; denn nächst der Oberfläche der erhaltenen Karbidstange war das Karbid verhältnismäßig sehr rein; im Kern der Stange jedoch war nur Graphit zu finden, eine Erscheinung, welche mich sehr überraschte.

Eine zutreffende Erklärung dieser Erscheinung ist nicht sofort zu finden; denn man dürfte erwarten, daß die Zersetzung des Karbides direkt neben der Wand des Kohlenrohres eintritt, da an diesen Stellen die höchste Temperatur herrschen sollte. Bedenkt man aber, daß die Temperatur, bei der sich das bereits entstandene Karbid zersetzt, nur um wenige Grade höher liegt, wie diejenige, welche bei dieser kurzen Dauer der Versuche für seine Bildung notwendig ist, so dürfte die beobachtete Erscheinung nichts merkwürdiges aufweisen. Dies bewies auch der zweit-nächste Versuch.

5. Der Wiederzersetzung des Karbides suchte ich bei diesem Versuche durch kürzere Erhitzungsdauer vorzubeugen. Daher wurde die Substanz nach dem Eintragen

nur noch 5 Minuten der hohen Temperatur ausgesetzt. Alle sonstigen Verhältnisse waren denen bei Vers. 4 gleich.

Aber auch jetzt erreichte ich noch immer kein günstiges Resultat ; denn nach dem Zerschlagen des Rohres fand sich, wenn auch in kleiner Menge, im innersten Teil des Produktes Graphit. Man könnte daraus schließen, daß die Zeitdauer immer noch zu groß gewählt wurde, doch beweist der Umstand, daß in den oberen, zuletzt eingetragenen Teilen noch kein kristallisiertes Karbid vorhanden war, eigentlich das Gegenteil, d. h. daß für die Kristallisation nicht genügend Zeit blieb. An manchen Stellen sind sogar die Bestandteile der Beschickung gar nicht in die Reaktion eingetreten. Nach diesen Beobachtungen blieb mir nur noch eine Variationsmöglichkeit übrig, nämlich Verminderung der Temperatur und entsprechende Verlängerung der Erhitzungsdauer.

6. Durch Vergrößerung des Widerstandes auf den nächsten Kontakt wurde die Stromstärke bis auf 420 Amp. erniedrigt. Die Spannung betrug dabei 11,5 V. Während des ganzen Schmelzprozesses blieben die Stromverhältnisse konstant. Die Beschickung wurde genau in derselben Art wie bei Vers. 4) gewählt. Nach dem Zerschlagen des Rohres war ich durch die Schönheit des jetzt erhaltenen Produktes geradezu überrascht. Fast die ganze Karbidstange bestand aus sehr schön ausgebildeten, bis 3 mm im Durchmesser großen Kriställchen. Sie war von großer Härte, ungefähr derjenigen des Topases und von beträchtlicher Sprödigkeit. Diese Eigenschaft setzte mich in den Stand, den größten Teil des Produktes durch Abkratzen von der Kohle frei zu bekommen. Der Rest, welcher sehr fest an der Kohle angeschmolzen war, wurde der Verwitterung überlassen. Der Zerfall war in 5 Tagen so weit fortgeschritten, daß ich einen Teil des Karbides durch Absieben von der Kohle trennen konnte. Der Rest wurde dem Zerfallprozesse weiter-

hin noch zwei Tage lang überlassen, wieder abgesiebt und diese Operation von Zeit zu Zeit so lange wiederholt, bis die Kohle fast ganz vom Karbide befreit war.

Das auf diesem Wege gewonnene Karbid entwickelte nach dem Pulverisieren sowohl in frischem Zustande als auch nach dem Zerfallsprozesse bei Behandlung mit Natronlauge und Salzsäure Kohlenwasserstoffe, welche nur einen ganz schwachen Geruch besaßen. Auch enthielt, das entwickelte Gas nur wenig Wasserstoff.

Dessen Auftreten kann man nämlich schon daran erkennen, daß bei Gegenwart von größeren Mengen Aluminium zuerst eine stürmische Gasentwicklung eintritt und erst darnach die Kohlenwasserstoffe in ruhigem, gleichmäßigem Strome entbunden werden. Die ausführlichen Analysen sind an späterer Stelle beschrieben.

Ganz nahe der unteren Graphitplatte fanden sich unterhalb der gebildeten Karbidstange sehr schön ausgebildete, dunkelblaue Nitridkriställchen vor. Die Entstehung derselben erklärt sich durch die Zersetzung des Karbides unter dem Einfluß von Luft, welche infolge nicht ganz dichten Abschlußes durch den eingesetzten Kohlenstöpsel, von unten her in das Rohr eindringen konnte. Diese Erscheinung hat mich zu einer besonderen Untersuchung über das Verhalten des Karbides in manchen Gasen angeregt, deren Ergebnisse ich am Schluße dieser Arbeit näher besprechen werde.

Nach diesem sehr gut verliefenen Versuche führte ich noch einige weitere Versuche aus, um zu ermitteln, ob die jetzt gefundenen Bildungsverhältnisse für das Karbid die günstigsten sind. Sie waren aber nur insoferne von Erfolg, als sie erkennen ließen, daß die bei 6) angewendete Arbeitsweise die beste ist.

Obwohl manche von den eben erwähnten orientierenden Versuchen nur eine ganz schlechte Karbidausbeute ergaben, ließen sich an ihnen doch manche wervolle Beobachtungen

machen, von denen die folgenden wichtig sind. Bei der Einbringung des Materials in das Rohr muß man besonders auf dessen anfängliche Temperatur und auf die Art, wie man das Karbid einschüttet, acht geben, denn zu tiefe Temperatur des Rohres oder zu schnelles Auffüllen bewirken das Zusammenschmelzen des Aluminiums noch vor der Reaktion und infolge der ausgezeichneten Leitfähigkeit desselben eine so starke Erniedrigung der Temperatur, daß diese nicht mehr zur Einleitung der Reaktion ausreicht. Außerdem zeigte es sich, daß ein Verbrennen von Karbid eintritt, wenn man das Rohr noch zu heiß zerschlägt, während sich ein Teil des Produktes zersetzt, wenn man dieses in der Röhre erkalten läßt. Man muß also durch Ausprobieren den richtigen Zeitpunkt für das Zerschlagen der Röhre erkennen lernen, der sich ungefähr zwischen 900^0—1000^0 C befindet.

Den Vers. 6) habe ich noch einige Male zwecks Gewinnung größerer Karbidmengen wiederholt.

SECHSTER ABSCHNITT.

Das Verhalten des Karbides bei Behandlung mit Wasser, Salzsäure und Natronlauge.

Das möglichst gut gereinigte Karbid wurde in bestimmten Zeitintervallen auf die Menge des entwickelten Gases und dessen Zusammensetzung untersucht. Auf diese Weise bestimmte ich die Reinheit des Materials in zwei, von verschiedenen Versuchen herstammenden Proben.

Zuerst sei einiges über die Reaktionsfähigkeit des Materiales gegen Wasser, Natronlauge und Salzsäure, für welche die in bestimmten Zeitintervallen entwickelte Menge des Gases als Maß angenommen wurde, näher ausgeführt. Zu diesem Zwecke habe ich mich eines ganz einfachen Apparates bedient, der aus einem kleinen Kölbchen, in welches die Substanz hineingewogen wurde, bestand. Es war mit einer Hempel-Bürette, in welcher das Gas gemessen wurde, verbunden. Das Kölbchen war, da es sich hier nur um eine Änderung des Gasvolums handelte, mit Luft gefüllt. Die Substanz wurde dann mit den erwähnten Reagenzien übergossen, bei 18° C der Reaktion überlassen und jede halbe Stunde das Gasvolum abgelesen. Bei dem Versuch mit Salzsäure habe ich das reinere Karbid (a), und das weniger reine, von den früheren Versuchen stammende Karbid (b), zur Reaktion verwendet. Auch nach 24 Stunden blieb noch ein beträchtlicher Rückstand, welcher aus unzersetztem Karbid und etwas Kohle bestand.

In der vorliegenden Tabelle sind die Werte für die Gasmengen zusammengestellt, welche in einem bestimmten Zeitraume aus der gleichen Menge —0,1055 gr — der Substanz, mi den angegebenen Reagenzien entwickelt wurden. Zu den Versuchen, deren Resultate in den senkrechten Rubriken 2,3 und 5 wiedergegeben sind, kam die Substanz (a) zur Anwendung, die Werte der vierten Rubrik wurden mit Substanz (b) erhalten.

Zur Orientierung sei noch hinzugefügt, daß nach der Theorie

1 gr Al_4C_3 — 451, 5 ccm CH_4
1 gr Al — 1204 ccm H_2

bei Behandlung mit Säuren entwickeln.

h	H_2O	NaOH	HCl	HCl
8	—	—	—	—
8^{30}	0,9	2,3	8,8	9,7
9	1,7	3,6	14.0	16,2
9^{30}	2,4	4,7	18,4	21,4
10	3,0	5,7	21,6	26,0
10^{30}	3,5	6,7	24,2	29,6
11	4,0	7,6	26,3	32,4
11^{30}	4,4	8,4	27,9	34,0
nach 24 St.	12,4	13,4	33,4	39,2

Wie man aus diesen Zahlen ersieht, reagiert das Wasser etwa halb so schnell wie die Natronlauge, während Salzsäure sehr energisch auf das Karbid einwirkt. Bei der Untersuchung der Gase auf Wasserstoff ergab sich vollständige Abwesenheit desselben, nur bei dem vorletzten Versuch fand ich aus der Kontraktion des Gasvolumens nach der Verbrennung über Palladiumasbest 0,03 ccm Wasserstoff,

einen Wert, der aber innerhalb der Analysenfehler liegt, sodaß er außer Acht gelassen werden kann.

Obwohl die zur Analyse angewendete Substanz möglichst fein pulverisiert war, ging die Zersetzung des Karbides unter dem Einfluße jener Reagenzien wie ersichtlich, nur verhältnismäßig langsam von statten. Während nach der Berechnung die Bildung von 47,63 ccm Gas aus 0,1055 gr angewendeter Substanz erwarten ließ, habe ich binnen 24 Stunden im günstigsten Falle 39,2 ccm und auch nach mehrmaliger Erwärmung nur 43,3 ccm Gas bekommen.

Ich führte auch noch eine genaue Analyse des Gases aus, um daraus die Zusammensetzung des erhaltenen gereinigten Produktes zu ermitteln. Dazu habe ich in einem mit Walther-Kühler versehenen Kölbchen 0,1515 gr des reinsten Karbides abgewogen. Die Luft im Kölbchen wurde mittelst Kohlendioxyd verdrängt und das darin befindliche Karbid mit verd. Salzsäure übergossen. Nun wurde das Karbid durch 2-stündiges Kochen aufgelöst, das Gas in einer mit Kalilauge gefüllten Stickstoff-Bürette aufgefangen und abgemessen. In den 67,3 ccm des so erhaltenen Gases konnten durch Behandeln mit rauchender Schwefelsäure keine schweren Kohlenwasserstoffe gefunden werden. Da anzunehmen war, daß das Calciumkarbonat, welches ich zur Erzeugung des Kohlendioxyds verwendete, Luft eingeschlossen enthielt, wurde das Gas auch auf Sauerstoff untersucht. In der Tat fand ich 0,7 ccm dieses Gases, 3,5 ccm Luft entsprechend, welche verhältnismäßig große Menge sich dadurch erklärt, daß ich eine erhebliche Quantität Kohlendioxyd durch die Apparatur geleitet hatte.

Zur Bestimmung von Wasserstof und Methan wurden drei Portionen des erhaltenen Gases analysiert. Etwa 10 ccm wurden mit Luft auf ca. 97 ccm verdünnt, die Gasmischung durch die Palladiumasbestkapillare geleitet und nach der Bestimmung des Wasserstoffs der erhaltene Gasrest in der

Winkler'schen Verbrennungspipette verbrannt, um das Methan zu bestimmen.

Die nach der Absorption des gebildeten Kohlendioxyds erhaltene Gaskontraktion diente zur Berechnung des Methans. Die Resultate dieser Verbrennung sind die folgenden:

Angew. Gasmenge	ccm H_2	ccm CH_3
10,0	01,	9,4
10,1	0,1	9,5
10,0	0,1	9,4
Durchschn:	0,1	9,4

Wenn man bei diesen Werten noch die kleine Menge des Stickstoffes, welcher schon früher ermittelt wurde, berücksichtigt, so ersieht man, daß sich außer Wasserstoff in dem Gasgemisch nur Methan befindet.

Nach der Zersetzung des Karbides mit Salzsäure ist ein ganz geringer Rückstand von 0,0010 gr zurückgeblieben. Dieser wies, unter dem Mikroskop betrachtet, noch unzersetzte Karbidkriställchen auf, welche mit feinem Kohlenstaub und sehr wenig Aluminiumoxyd vermengt waren. Berücksichtigt man diesen Rückstand, so stimmt die erhaltene Menge des Methans fast vollständig mit der berechneten Menge überein, welche letztere um 0,45 ccm größer ist.

SIEBENTER ABSCHNITT.

Einwirkung einiger Gase auf das Karbid.

Bei manchen, zum Teil mißlungenen Versuchen, habe ich beobachtet, daß das bereits beim Schmelzen entstandene Karbid bei Luftzutritt sich teilweise zu Nitrid, in kleinerer Menge zu Oxyd umwandelt. Dies hat mich veranlaßt, das Verhalten des Aluminiumkarbides gegenüber verschiedenen Gasen beim Erhitzen auf höhere Temperatur näher zu studieren.

S a u e r s t o f f. 1) In einer Sauerstoffatmosphäre wurden 0,2495 gr Aluminiumkarbid auf einem Schiffchen im Verbrennungsofen bei ca. 800^0 2 Stunden lang geglüht.

Nach dem Abkühlen sah die Substanz wider Erwarten schwarz aus und hatte 0,0031 gr an Gewicht zugenommen. Unter dem Mikroskop erwies sie sich als ein Gemisch von gelbem, unzersetztem Karbid und von schwarzen, irisierenden Kriställchen, welch letztere teils aus Kohle teils aus Nitrid und Oxyd bestanden. Dieses Gemisch entwickelte mit Natronlauge Kohlenwasserstoffe und Ammoniak, mit verd. Salzsäure stark riechende Kohlenwasserstoffe. Der zu diesem Versuch angewendete Sauerstoff war einer Stahlbombe entnommen worden, enthielt also eine kleine Menge Stickstoff, welcher ausreichte, einen Teil des Karbids in Nitrid überzuführen.

Die Gewichtszunahme des Kaliapparates betrug nur 0,0137 gr $CO_2 = 0{,}0037$ gr Kohlenstoff, war also geringer

als berechnet, was sich aber ohne weiteres aus dem Obengesagten erklärt. Es verbrannte also nur ein Teil des Kohlenstoffs.

2) Um Nitridbildung zu vermeiden, stellte ich mir reinen Sauerstoff aus Kaliumpermanganat und Wasserstoffsuperoxyd her und verwendete 0,1228 gr pulverisierten Karbides, welches zwei Stunden lang bei einer Temperatur von 800° in diesem Sauerstoff erhitzt wurde.

Das äußere Aussehen der so behandelten Substanz war dasselbe wie früher, es war zu einem schimmernden, tiefschwarzen Pulver geworden. Mit Natronlauge oder verd. Salzsäure übergossen, entwickelte die Substanz langsam Kohlenwasserstoffe. Unter dem Mikroskop waren unter den blauen bis rosaroten, schimmernden, schwarzen Kriställchen auch gelbe von Karbid und weiße von Aluminiumoxyd zu finden. Ihrer Farbe nach schienen die ersten teils Karbid- teils Oxydkriställchen zu sein, welche Kohle in äußerst feiner Verteilung eingeschlossen hielten. Einen Nachweis für das Vorhandensein des freien Kohlenstoffs konnte ich nicht führen, da er unter dem Mikroskop als selbständiger Bestandteil nicht zu erkennen war; vielmehr schloß ich aus der erwähnten, schwarzen Farbe der Kristalle auf seine Anwesenheit.

Merkwürdig ist nur, daß im Kaliapparate 0,0069 gr Kohlenstoff statt 0,0396 gr absorbiert waren; es war eigentlich anzunehmen, daß bei der langen Dauer und der hohen Temperatur der Erhitzung eine stärkere Oxydation hatte stattfinden können. Die Ursache dafür, daß nur ein so geringer Teil des Kohlenstoffs zur Verbrennung gelangte, dürfte aber in der Bildung eines schützenden Oxydhäutchens welches die weitere Verbrennung des eingeschlossenen Kohlenstoffs nicht zuließ, zu erblicken sein.

Die Substanz, die nach der Verbrennung im Schiffchen zurückblieb, wies eine Gewichtszunahme von 0,0007 gr

auf; woraus sich berechnen würde, daß auch das Aluminium, welches durch Zersetzung des Karbides zuerst gebildet wird, nicht vollständig verbrannte, denn die erwähnte Gewichtszunahme müßte in diesem Falle um 0,0107 gr mehr betragen. Auch hier ist die Bildung des Oxydhäutchens die Ursache für die Abweichung.

3) Ich hoffte, durch Erhitzen auf höhere Temperatur in einem Heraeus-Ofen noch mehr Oxyd zu bekommen. 0,1611 g Karbid wurden wie beim 2. Vers. wieder zwei Stunden lang in reinem Sauerstoff bei 1200° C geglüht. Nach dem Erkalten fand ich jetzt eine Gewichtszunahme des Schiffchens um 0,0186 gr und den Inhalt in ein hellaschgraues Pulver umgewandelt, welches neben Aluminiumoxyd, noch etwas Kohlenstoff enthielt. Dieser letztere war in die Oxydkriställchen eingeschlossen, wie man unter dem Mikroskop, besonders aber beim Schmelzen mit Natriumhydroxyd in einem Silbertiegel deutlich sehen konnte. Denn nach dem Schmelzen mit Ätzalkali blieb ein schwarzer Rückstand, welcher sich in Salzsäure nur teilweise auflöste.

Eine andere Probe der Substanz wurde mit Natriumhydroxyd und Salpeter geschmolzen; auch in diesem Falle wurde ein schwarzer Rückstand, jedoch in bedeutend geringerer Menge erhalten. Derselbe löste sich in verd. Salzsäure auf. Die Zusammensetzung dieses Körpers konnte nicht analysiert werden, da er in sehr geringer Menge vorlag.

Die angewandte Substanz hatte nach dem Glühen im Schiffchen bis 0,1797 gr an Gewicht zugenommen, während im Kaliapparate 0,0121 gr C gewogen wurde. Die Gewichtszunahme der Substanz im Schiffchen ist noch immer zu klein, um daraus schließen zu können, daß alles Aluminium an Stelle des Kohlenstoffs sich mit Sauerstoff verbunden hatte. In letztem Falle müßte die Substanz 0,1813 gr wiegen. Diese Erwägungen bestätigen also das oben Gesagte, daß das Aluminium sich nur oberflächlich oxydiert.

Nach der Verbrennung des Karbides wurde noch die Menge des vorhandenen Aluminiums quantitativ festgestellt. Zu diesem Zwecke wurden 0,1118 gr des Verbrennungsproduktes in der oben beschriebenen Weise mit Natriumhydroxyd und Salpeter geschmolzen, die Schmelze mit Salzsäure aufgelöst, das Aluminium als Hydroxyd gefällt und als Oxyd gewogen. Gefunden wurde 0,1576 g Al_2O_3, entsprechend 0,08355 g Al. Daraus ergibt sich, auf die Gesamtmenge der angewandten Substanz umgerechnet, ein Aluminiumgehalt von 0,1204 g, entsprechend 99,56% Aluminiumkarbid im Präparat.

Stickstoff. 1) 0,3452 gr Aluminiumkarbid wurde bei 1200° C in einem Heraeus-Ofen 30 Minuten lang erhitzt. Das Schiffchen mit der Substanz hatte 0,0452 gr an Gewicht zugenommen, was für Nitrid berechnet, 0,1325 gr AlN bedeutet. Dieses Produkt erwies sich unter dem Mikroskop betrachtet als ein aus Karbid und nebenbei aus viel schwarzen Anteilchen bestehendes Pulver. Mit Natronlauge gekocht, entwickelte es neben Ammoniak auch Kohlenwasserstoffe, mit verd. Salzsäure nur Kohlenwasserstoffe. was die Anweseheit von unzersetztem Karbid bestätigt. Auch bei längerem Erhitzen bildet sich dem Ansehen nach, keine größere Menge von Nitrid.

2) Der Versuch das Nitrid frei von Kohle und Karbit in der Weise zu erhalten, daß nach der Einwirkung des Stick stoffs noch lange Zeit im Sauestroffstrom erhitzt wurde, weloher kryst. Nitrid nicht zersetzt, hat ein negatives Resultat ergeben, ein Beweis dafür, daß das unter diesen Umständen entstandene Nitrid die leicht zersetzliche graue Modifikation ist.

Es ist anzunehmen, daß zur Bildung des krist. Nitrids noch eine viel höhere Tempratur erforderlich ist.

3) Dachher ging ich daxu über, das Karbid in einem ganz änlichen Ofen wie er zur Karbiddarstellung bei Vers. XXVII

verwendet wurde, im Stickstoffstrom zu erhitzen. Zur Einleitung des Stickstoffs ragte in das Kohlenrohr von unten her ein anderes hinein. Das weitere Rohr wurde durch 400 Amp. bei 12 V. zum Glühen gebracht und von oben das Karbid langsam eingeschüttet, während von unten ein schwacher Stickstoffstrom durchgeleitet wurde. Die Erhitzung dauerte 10 Minuten lang.

Das Reaktionsprodukt befand sich im Rohr in Form eines losen Pulvers, welches man ganz leicht ausschütten konnte und welches die Form kleiner, blaugrauer Kriställchen hatte.

Mit Natronlauge gekocht, entwickelte es massenhaft Ammoniak. Unter dem Mikroskop betrachtet, zeigte sich dieses Pulver als aus kleinen Klümpchen bestehend, aus welchen strahlenförmig Kriställchen herausragten. Der Karbidkohlenstoff ist durch den Sauerstoffgehalt des Stickstoffs verbrannt worden.

Das erhaltene Nitrid wurde der Analyse unterworfen. 0,1048 gr desselben wurden in einem Schiffchen im Chlorstrom geglüht und das entweichende Gas in einer Bürette über Natronlauge aufgefangen. So erhielt ich 28,1 ccm Stickstoff, entsprechend einer Menge reinen Nitrids von 98,25%. Der Rest ist eine ganz kleine Menge von unverändertem Kohlenstoff.

Als ganz besonders interessant ergab sich, daß dieses Nitrid mit Natronlauge wider Erwarten deutlich reagierte. Auch die Farbe dieses Körpers war nicht mehr die rein ultramarinblaue des im Anhang beschriebenen Körpers, was vermuten läßt, daß noch nicht das ganze Produkt in die beständige kristallinische Form übergegangen war. Es war nicht in meiner Absicht gelegen, mich mit diesem Körper noch mehr zu beschäftigen; daher begnüge ich mich nur mit diesen und noch einigen späteren Bemerkungen.

Chlor. Das in einem Schiffchen befindliche Karbid

wurde im gewöhnlichen Verbrennungsofen dreißig Minuten lang geglüht und ein Chlorstrom, welcher aus Kaliumpermanganat und Salzsäure entwickelt wurde, darüber geleitet; die entweichenden Dämpfe wurden in einem mit verd. Salzsäure teilweise gefüllten Kölbchen aufgefangen. Die zu diesem Versuch angewandte Substanz enthielt mehr Kohlenstoff wie die früheren.

Das beim Glühen im Kölbchen aufgefangene Aluminiumchlorid wurde mit Ammoniak gefällt und als Oxyd gewogen. Auf diese Weise fand ich bei der Analyse von 0,2283 g Karbid 0,3148 gr Al_2O_3 entsprechend 0,2226 gr Al_4C_3. Auf die angewandte Substanz umgerechnet ergibt sich daraus ein Gehalt von 97,5% Al_4C_3. Wäre die Zersetzung des Karbides durch das Chlor ohne Nebenreaktionen verlaufen, so müßte bei vollständiger Reinheit ein Rückstand von 0,0569 g Kohlenstoff zurückgeblieben sein. Im Schiffchen fanden sich aber nur 0,0424 g Rückstand vor. Da in dem angewandten Karbid sogar noch freier Kohlenstoff enthalten war, und demgemäß das Gewicht des Rückstandes viel größer sein sollte als die Wägung ergab, so kann man nur annehmen, daß ein Teil des Kohlenstoffs verbrannte und zwar durch einen unvermeidlichen Sauerstoffgehalt des Chlors.

ANHANG.

Kristallinisches Aluminiumnitrid.

Das Aluminiumnitrid wurde nur gelegentlich, besonders aber bei Besprechung der Einwirkung von elementarem Stickstoff auf das Karbid erwähnt. Beim Vers. IV erhielt ich aber ein Nitrid von besonderer Schönheit und in solcher Menge, daß ich eine nähere Untersuchung desselben vornehmen konnte.

Es ist zu betonen, daß das Nitrid, ohne daß bei jedem Versuch von ihm die Rede gewesen wäre, doch immer als Nebenprodukt vorhanden war, wenn auch meistens nur in winziger Menge. In der Regel erhielt ich bei den mit Aluminiumoxyd ausgeführten Schmelzen viel mehr Nitrid als bei solchen, zu welchen met. Aluminium angewendet wurde. Der Grund dafür dürfte wohl die Anweseheit von Luft in den sehr porösen Materialien, Aluminiumoxyd und Kohle sein. Es scheint aber auch die Temperatur dabei eine Rolle zu spielen. Denn es ist anzunehmen, daß das Metall an seinen Berührungsflächen sofort mit der Kohle unter Bildung des amorphen Karbides reagiert und zwar schon bei einer Temperatur, welche scheinbar noch nicht zur Entstehung des Nitrids ausreicht. Kommt jedoch Aluminiumoxyd zur Anwendung, so muß dieses erst zu Metall reduziert werden, wozu eine so hohe Temperatur notwendig ist, daß die Bildung sowohl des Karbides wie auch Nitrides gleichzeitig stattfinden wird.

Speziell bei dem zu beschreibenden Falle ist die Entstehung des Nitrids in so reiner Form nur dadurch erklärlich, daß bei der angewendeten hohen Temperatur kein Karbid mehr existenzfähig war, während das kristallinische Nitrid unzersetzt bleiben konnte.

Bei diesem Versuch (Vers. IV) hatte sich an der Kohlenstabelektrode eine Substanz in Form eines Ringes gebildet. Er bestand aus schön ultramarinblau gefärbten, durchsichtigen, Glas ritzenden Kriställchen. Beim Schmelzen eines Teiles der von der Kohle abgetrennten Substanz mit Natriumhydroxyd und Salpeter in einem Silbertiegel entwickelte sich eine große Menge Ammoniak, woraus auf das Vorhandensein von Nitrid geschlossen werden mußte. Die Schmelze wurde nun mit Wasser behandelt, worin sie zum größten Teil sich löste, während gröbere, bei der Pulverisierung zerbrochene Kriställchen und feinere schwarze Teilchen ungelöst blieben. Die in der Flüßigkeit suspendierten, schwarzen Teilchen lösten sich nach dem Ansäuern mit Salzsäure momentan auf, der noch zurückbleibende, unlösliche Körper bestand aus blauen Kriställchen, die abfiltriert wurden. Sie sind außerordentlich widerstandsfähig gegen chemische Einwirkungen; sie leisteten selbst gegen so energische Aufschließmittel wie Kaliumdisulfat, Soda und Salpeter, Chromtrioxyd, Bleisuperoxyd, wie auch conc. Säuren usw. hartnäckigen Widerstand. Nur durch Erhitzen im Chlorstrom ließ sich eine Einwirkung erzielen. Ein Teil des Aluminiums verflüchtigte sich als Chlorid, doch trat eine vollständige Verflüchtigung auch bei weiterem Erwärmen nicht ein. Der Rückstand war nach dieser Operation scheinbar unverändert, er behielt seine Farbe wie auch die frühere Form bei, erwies sich jedoch gegen die Reagenzien, welchen er früher so hartnäckig widerstand, als sehr reaktionsfähig und löste sich schon in Natronlauge unter Ammoniakentwicklung glatt auf. Auf Grund dieser Beobach-

tungen versuchte ich noch eine quantitative Analyse des Nitrids auszuführen. Die feinpulverisierte Substanz wurde zuerst zwecks Entfernung von Kohle, Aluminiumoxyd und schwarzem Nitrid mit Natriumhydroxyd und Salpeter geschmolzen, mit Salzsäure ausgezogen und abfiltriert. Von der exsiccatortrockenen Substanz wurden 0,5803 gr im Chlorstrom geglüht, wobei sie 0,1649 gr an Gewicht verlor.

Unter der Annahme, daß dieser Gewichtsverlust von einer teilweisen Zersetzung des Nitrids und einer Verflüchtigung des entstandenen Aluminiumchlorids und freien Stickstoffs herrührt, läßt sich berechnen, daß 0,1087 gr Aluminium sublimiert sein mußten. Das in verd. Salzsäure aufgefangene Aluminium betrug nach der Bestimmung desselben als Al_2O_3 0,1045 gr. Der berechnete und durch die Analyse gefundene Wert für das Aluminium stimmen also ziemlich gut überein, doch nicht in dem Maße, um daraus den Schluß ziehen zu dürfen, ob das sublimierte Metall tatsächlich vom zersetzten Nitrid herrührt.

0,2250 gr von der im Chlorstrom unverändert gebliebenen Substanz wurden mit Natronlauge in einem Kölbchen gekocht, das entweichende Ammoniak in ½-n-Salzsäure aufgefangen und durch Restanalyse bestimmt. Zur Bindung des Ammoniaks wurden 10,3 ccm Salzsäure verbraucht, welche 0,07174 gr = 31,89% Stickstoff entsprechen.

Nach der Formel AlN enthält das Nitrid 34,08% N, welcher Wert mit dem erhaltenen nicht besonders übereinstimmt. Man muß jedoch in Betracht ziehen, daß ich im Kölbchen einen geringen braunen Rückstand erhalten habe; es ist auch nicht ausgeschlossen, daß die Nitridteilchen etwas Aluminiumoxyd eingeschlossen hielten, woraus sich tatsächlich ein geringerer Stickstoffgehalt ergeben müßte. Jedenfalls läßt dieser für Stickstoff erhaltene, etwas zu geringe Wert eher das Vorhandensein eines Körpers von der Formel AlN annehmen, wie wenn er größer wäre als der

theoretische ; auch ist der Unterschied nicht so groß, daß eine andere Formel zulässig erschiene. Es könnte nur noch ein anderes Element, besonders die Kohle, hier in Frage kommen. Wie die Erfahrung jedoch lehrt, würde sich ein solcher Körper gegen chemische wie auch physikalische Einflüße nicht so beständig erweisen.

Aus den vorstehenden Untersuchungen läßt sich also der Schluß ziehen, daß der fragliche Körper nahezu reines Nitrid von der Formel AlN war.

ZUSAMMENSTELLUNG.

I. *a*) Zuerst wurden Versuche ausgeführt um Aluminiumkarbid aus Aluminiumoxyd und Kohle herzustellen. Sie ergaben, daß man auf diesem Wege ein Produkt in nur schlechter Ausbeute bekommt; außerdem ist es stark verunreinigt; auch die Darstellung ist mit großen Schwierigkeiten verbunden.

b) Daran reihten sich ebenfalls wenig günstig verlaufende Schmelzen mit met. Aluminium und Kohle bei Lichtbogenheizung, bei welchen man viel reineres Produkt, aber immer noch in geringer Ausbeute, erhält, sowie

c) Versuche mit Widerstandsheizung, die ein günstiges Ergebnis sowohl betreffs Ausbeute, wie auch Reinheit lieferten und für die Darstellung von reinem Karbid grundlegend sein dürften.

II. Ferner wurde das Verhalten des Aluminiumkarbids in verschiedenen Gasen bei höherer Temperatur untersucht und konstatiert, daß es sich:

a) in Wasserstoff bei 900° vollständig zu met. Aluminium und Kohlenstoff zersetzt,

b) in Stickstoff bei 1200° unter Bildung von Alumimiumnitrid teilweise zersetzt,

c) in Stickstoff und wenig Sauerstoff bei ca. 2000°

in das kristallinische Nitrid umwandelt, fast frei von Kohle und Aluminiumoxyd;

d) in Sauerstoff bei 1200° teilweise zu Aluminiumoxyd und Kohlendioxyd oxydiert;

e) in Chlor bei 800° quantitativ zu Aluminiumchlorid und Kohle verbrennt.

III. Mit dem bei den Versuchen erhaltenen Aluminiumnitrid wurden noch Untersuchungen über seine Zusammensetzung und sein chemisches Verhalten angestellt.

INHALTSVERZEICHNIS.

Seite

Erster Abschnitt. Versuche mit Aluminiumoxyd und Kohle 9

Zweiter Abschnitt. Versuche mit met. Aluminium . . 22

Dritter Abschnitt. Versuche mit Lichtbogenheizung und Aluminiumoxyd 42

Vierter Abschnitt. Reinigung des Produktes 53

Fünfter Abschnitt. Versuche mit Widerstandheizung u. met. Aluminium 55

Sechster Abschnitt. Das Verhalten des Karbids bei Behandlung mit Wasser, Salzsäure und Natronlauge 66

Siebenter Abschnitt. Einwirkung einiger Gase auf das Karbid 70

Anhang Kristallinisches Aluminiumnitrid 76

Zusammenstellung 80